

Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava

Fakulta stavební

Katedra stavebních hmot a diagnostiky staveb

Porovnání vybraných metod pro stanovení pucolánové aktivity

Comparison of selected methods for the determination of pozzolanic activity

Student:

Krajčová Lucia

Vedoucí bakalářské práce:

Ing. Mec Pavel

Ostrava 2016

VŠB - Technická univerzita Ostrava  
Fakulta stavební  
Katedra stavebních hmot a diagnostiky staveb

## Zadání bakalářské práce

Student: **Lucia Krajčová**  
Studijní program: B3607 Stavební inženýrství  
Studijní obor: 3647R019 Stavební hmoty a diagnostika staveb  
Téma: **Porovnání vybraných metod pro stanovení pucolánové aktivity**  
**Comparison of selected methods for the determination of pozzolanic activity**  
Jazyk vypracování: čeština

### Zásady pro vypracování:

Popis problematiky, současný stav a význam.

Na běžně dostupných vzorcích pucolánových materiálů, metakaolínů a popílků bude provedeno porovnání základních metod stanovení pucolánové aktivity s metodami méně běžnými, jako je stanovení amorfního obsahu křemíku nebo využití termální analýzy.

Bude porovnávána a následně vyhodnocena otázka složitosti uvedených metod s jejich efektivitou a využitelností v běžné laboratorní praxi.

### Seznam doporučené odborné literatury:

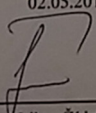
- [1] ČSN EN 196-5 :Metody zkoušení cementu - Část 5: Zkoušení pucolanity pucolánových cementů, Český normalizační institut, Praha, 2011
- [2] Moropoulou, A., Bakolas, A., Aggelakopoulou, E.: Evaluation of pozzolanic activity of natural and artificial pozzolans by thermal analysis, Thermochemica Acta, 420, pp 135-140, Elsevier, 2004
- [3] Donatello, S., Tyrer, M., Cheeseman, R.C.: Comparison of test methods to assess pozzolanic activity, Cement and Concrete Research, 32, pp 121-127, Elsevier, 2010
- [4] Metakaolin - measuring the total quantity of fixed Calcium Hydroxide (Chapelle test modified), url:<http://metakaolin.info>

Formální náležitosti a rozsah bakalářské práce stanoví pokyny pro vypracování zveřejněné na webových stránkách fakulty.

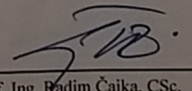
Vedoucí bakalářské práce: **Ing. Pavel Mee**

Datum zadání: 30.10.2015

Datum odevzdání: 02.05.2016

  
Ing. Libor Židek  
vedoucí katedry



  
prof. Ing. Radim Čajka, CSc.  
děkan fakulty

### **Místopřísežné prohlášení**

Prohlašuji, že jsem celou bakalářskou práci včetně příloh vypracovala samostatně pod vedením vedoucího bakalářské práce a uvedla jsem všechny použité podklady a literaturu.

V Ostravě 2. 5. 2016

.....

Podpis studenta

Prohlašuji, že

- byla jsem seznámena s tím, že na moji bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. – autorský zákon, zejména § 35 – užití díla v rámci občanských a náboženských obřadů, v rámci školních představení a užití díla školního a § 60 – školní dílo.
- beru na vědomí, že Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava (dále jen VŠB-TUO) má právo nevýdělečně ke své vnitřní potřebě bakalářskou práci užít (§ 35 odst. 3).
- souhlasím s tím, že jeden výtisk bakalářské práce bude uložen v Ústřední knihovně VŠB-TUO k prezenčnímu nahlédnutí. Souhlasím s tím, že údaje o bakalářské práci budou zveřejněny v informačním systému VŠB-TUO.
- bylo sjednáno, že s VŠB-TUO, v případě zájmu z její strany, uzavřu licenční smlouvu s oprávněním užít dílo v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona.
- bylo sjednáno, že užít své dílo – bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití mohu jen se souhlasem VŠB-TUO, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly VŠB-TUO na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše).
- beru na vědomí, že odevzdáním své práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, bez ohledu na výsledek její obhajoby.

V Ostravě 2. 5. 2016

.....

Podpis studenta

## **Anotace**

KRAJČOVÁ, Lucia. Porovnání vybraných metod pro stanovení pucolánové aktivity. Ostrava, 2016. Bakalářská práce. VŠB – Technická univerzita Ostrava, 62 stran. Vedoucí práce Ing. Pavel Mec.

Tato bakalářská práce se zabývá pucolánovou aktivitou ve vzorcích. V teoretické části je popsán pojem pucolán, jeho dělení, pucolánová aktivita. Praktická část práce zkoumá vzorky, ve kterých byly použité pucolánové materiály. Zabývá se posouzením pevností ve vzorcích s různým pucolánovým materiálem, obsahem  $\text{Ca(OH)}_2$  ve vzorcích a obsahem  $\text{CaCO}_3$ . Na posouzení jsou použité přímé i nepřímé metody. Provedly se zkoušky pevnosti, Chapell test za pomoci stanovení  $\text{Ca(OH)}_2$  a termická analýza.

## **Klíčová slova**

Pucolánová aktivita, pucolán, pevnost, analýza, metakaolín, popílek

## **Annotation**

This bachelor thesis deals with pozzolanic activity in samples. The theoretical part describes the term pozzolanic, its division, pozzolanic activity. The practical part examines the samples with pozzolanic activity. This part deals assessment of strength in samples with different pozzolanic material, content of  $\text{Ca(OH)}_2$  in the samples and content  $\text{CaCO}_3$ . On the assessment were used direct and indirect methods. Strength test were performed. Chapell test using determination  $\text{Ca(OH)}_2$  a thermal analysis.

## **Key word**

Pozzolanic activity, pozzolan, strength, analysis, metakaolin, ash

## OBSAH

1. ÚVOD.....	8
2. PŘÍMĚSI.....	9
2.1. Typ I – inertní příměsi.....	9
2.2. Typ II – aktivní příměsi.....	10
3. PUCOLÁNY.....	10
4. PŘÍRODNÍ PUCOLÁNY.....	11
4.1. Zpevněné vulkanické pucolány (tufy).....	12
4.2. Nezpevněné vulkanické pucolány.....	12
4.3. Sedimentární pucolány.....	12
5. TECHNOGENNÍ PUCOLÁNY.....	13
5.1. Metakaolin.....	13
5.2. Elektrárenské popílký.....	14
5.2.1. Vysokoteplotní (klasické) elektrárenské popílký.....	15
5.2.2. Fluidní popílký.....	16
6. DALŠÍ TECHNOGENNÍ PUCOLÁNY NA BÁZI POPÍLKU.....	17
6.1. Popel z rýžových slupek.....	17
6.2. Popel z bagasy („bagasse ash“)......	17
6.3. Kalcinované břidlice.....	18
6.4. Mikrosilika.....	18
6.5. Nanosilika.....	19
7. PUCOLÁNOVÁ AKTIVITA.....	19
8. VLIV PUCOLÁNOVÝCH VLASTNOSTÍ.....	20
8.1. Zpracovatelnost a čerpatelnost směsi pro výrobu betonu.....	20
8.2. Množství záměsové vody.....	20
8.3. Pevnost.....	21
8.4. Hydratační teplo a smršťování.....	21
8.5. Trvanlivost.....	21
8.6. Koroze výztuže.....	21
9. METODY STANOVENÍ PUCOLÁNOVÉ AKTIVITY.....	22
9.1. Stanovení pevností.....	22
9.2. Chapelle test.....	23
9.3. Termická analýza.....	24

10. POUŽITÉ MATERIÁLY .....	26
11. METODY ZKOUŠENÍ.....	26
11.1. Zkouška pevnosti v tlaku zatvrdlých cementových past.....	26
11.1.1. Příprava zkušebních těles.....	26
11.1.2. Zkoušení.....	27
11.1.3. Výsledné pevnosti.....	30
11.1.4. Porovnání pevností na základě grafů.....	31
11.2. Zkouška pevností v tahu ohybem a v tlaku na zatvrdlé cementové směsi.....	32
11.2.1. Příprava zkušebních těles.....	32
11.2.2. Zkoušení.....	33
11.2.3. Výsledné pevnosti.....	36
11.2.4. Grafické vyjádření.....	37
11.3. Chapelle test.....	38
11.3.1. Příprava vzorků.....	38
11.3.2. Titrace.....	40
11.3.3. Grafy.....	42
11.4. Termická analýza.....	42
11.4.1. Procentní a hmotnostní zastoupení $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ve vzorkách.....	46
11.4.2. Procentní a hmotnostní zastoupení $\text{CaCO}_3$ ve vzorkách.....	49
11.5. Kalorimetrie.....	51
11.5.1. Zastoupení $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ve vzorkách.....	55
11.5.2. Zastoupení $\text{CaCO}_3$ ve vzorkách.....	56
12. ZÁVĚR.....	57
13. PODĚKOVÁNÍ .....	58
14. SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY .....	59
15. SEZNAM TABULEK .....	61
16. SEZNAM OBRÁZKŮ .....	62

## 1. ÚVOD

Tato práce se zabývá pucolánovou aktivitou. Pucolánová aktivita je posouzena na základě vybraných metod.

Teoretická část se zabývá informacemi o pucolánech i jejich rozdělením a vlivem, kterým působí ve směsích.

Praktická část je prováděna na vzorcích kde byl jako pucolán použit metakaolín (N-meta, S-meta, U-meta), který vyrábí společnost Sedlecký kaolin a.s., fluidní popílek z elektráren Komořany a vysokopeční popílek z elektráren Dětmarovice. Pucolánovou reakci jsme posuzovali zkouškou pevnosti v tlaku a v tahu za ohybu, pomocí upraveného CHapell testu (stanovením  $\text{Ca(OH)}_2$  v 1 g pucolánu), a termickou analýzou vzorků.

Všechny dosažené výsledky jsou zpracovány pro lepší přehlednost do tabulek a grafů.



## 2. PŘÍMĚSI

Minerální příměsi jsou většinou anorganické látky, které jsou přidávány do betonu za účelem zlepšení vlastností v zatvrdlém a čerstvém stavu. Vyznačují se velkým měrným povrchem a velikostí částic menší než 0,125 mm. Z části se může jednat o odpady, které se ve stavebnictví zpracovávají. Tento fakt se pozitivně odráží na jejich ceně, která je většinou výrazně nižší než cena cementu. Důležitou roli hrají minerální příměsi např. při výrobě samozhutnitelného betonu. Mezi jejich hlavní pozitiva v čerstvém betonu patří zvyšování odolnosti proti segregaci, zvyšování homogenity a pohyblivosti. S rostoucím množstvím jemných příměsí v betonu roste potřebné množství záměsové vody, tudíž i množství cementového tmele, který je důležitý pro obalení všech zrn kameniva a zajištění správných vlastností čerstvého samozhutnitelného betonu. Díky této skutečnosti jemné příměsi započítáváme do obsahu jemných podílů v cementové pastě. Při výpočtu vodního součinitele bereme poměr mezi záměsovou vodou a součet všech jemných příměsí. ČSN EN 206–1 rozděluje příměsi na dva typy:

Typ I – inertní příměsi

Typ II – aktivní příměsi [1]

### 2.1. Typ I – inertní příměsi

Inertní příměsy přidáváme většinou pro dosažení hutnější struktury betonu nebo pro zlepšení reologických vlastností čerstvého betonu. Svým chemickým a mineralogickým složením netvrdnou či netuhnou ani za přídavku budičů. Úkolem těchto příměsí je zvýšit hutnost struktury směsi a zvýšit množství jemné cementové malty, tím přispět k lepší zpracovatelnosti betonu, případně změnit barvu betonu. Kvůli smočení povrchu příměsí je nutno počítat se zvýšenou spotřebou záměsové vody.

Nejčastěji se jedná o barevné pigmenty nebo kamennou moučku. Částečně se tady řadí i mikromletý vápenec, ovšem podle posledních studií se v této příměsi objevila určitá reaktivnost, zvláště s rostoucí jemností mletí. [1]

## 2.2. Typ II – aktivní příměsi

Mezi aktivní příměsi řadíme látky, které díky svému složení aktivně přispívají k vývinu pevnosti cementového tmele. Podle způsobu působení je dělíme na pucolánové a latentně hydraulické látky. Latentně hydraulické schopnosti musí být aktivovány účinkem budičů. Mezi nejvýznamnější latentně hydraulické látky patří vysokopecní jemně mletá struska. [1]

Pucolánové látky jsou anorganické, nejsou latentně hydraulické, samy netuhnou, netvrdnou, ale obsahují amorfni  $\text{SiO}_2$ , který je schopen reagovat s  $\text{Ca(OH)}_2$  za vzniku C-S-H (Kalcium Silikát Hydrát) gelu. Vzniklý C-S-H gel v zatvrdnutých cementových maltách, kaších, nebo betonech nejvíce přispívá k nárustu pevnosti. [2] [3]

## 3. PUCOLÁNY

Pucolány jsou materiály s vysokým obsahem amorfniho reaktivního oxidu křemičitého ( $\text{SiO}_2$ ). Pojem pucolán zahrnuje všechny anorganické látky, které v jemně pomleté formě za přítomnosti vody a hydroxidu vápenatého  $\text{Ca(OH)}_2$  obsaženého ve vápně nebo v cementu tuhnou, tvrdnou při běžné teplotě a jsou stále na vzduchu i ve vodě. Sloučeniny (C-S-H gel) vytvářejí pevné spojení mezi zrnami. Samy o sobě mají malé nebo nemají žádné pojivové vlastnosti, neobsahují žádné nebo ojedinele malé množství oxidu vápenatého, tato skutečnost je zároveň odlišuje od hydraulických, resp. latentně hydraulických příměsí. [4]

Z historického hlediska byli původním pucolánovým materiálem vyvěřeliny, které se nacházely v blízkosti sopky Vesuv u města Puzzuli, od kterého je odvozen i název. Dlouhou dobu bylo používání pucolánů lokalizováno především na území Itálie a Řecka, kde se vyskytují četná naleziště přírodních pucolánů. Již i Římané používali do směsi s vápnem popel ze sopek. Tyto materiály se hojně vyskytovaly v okolí Neapole, Říma na ostrově Santoriny a na některých místech ve Francii a Německu. V ostatních zemích se pucolánové materiály začaly více používat teprve v nedávné době, a to především v důsledku znovu využití některých odpadních materiálů, např. popílku a křemičitého úletu. Jak bylo uvedeno, označení pucolán jsme schopni přiřadit rozličnému množství materiálu. Do přírodních pucolánů můžeme zařadit křemeliny,

které mají také vysoký obsah reaktivního  $\text{SiO}_2$ . Náleziště křemelín najdem v mnoha zemích i v České republice v okolí Borovan a okolí Trhových Svin. [9] [6]

Pucolány rozdělujeme do dvou skupin:

- přírodní
- technogenní (připravené synteticky)

## 4. PŘÍRODNÍ PUCOLÁNY

Jak bylo uvedeno použití materiálů s pucolánovými vlastnostmi, sahá do dávných dob. Římané využívali dobře vyhašené vápno a sopečný popel od Puteoli ke stavbám mostů, akvaduktů i mořských přístavů, Staří Řekové používali vápno smíchané se zeminou z ostrova Santorin, také Féničané již 700 let př. n. l. používali směs vápna s cihelnou moučkou. Důkazem trvanlivosti takovýchto materiálu hovoří četnost dochovaných staveb z tehdejší doby. Za zmínění stojí například Panteon a akvadukt Pont du Gard ve Francii. [4]

Prvé přírodní pucolány jsou vulkanického původu (tufy) nebo jsou to sedimenty (tufity, křemelina) s daným chemicko-mineralogickým složením. Vulkanické přírodní pucolány vznikli následkem sopečných erupcí, kdy se velmi malé části roztaveného magmatu rozptýlili do atmosféry. Částice v atmosféře podléhají procesu rychlého ochlazení, které je zodpovědné za jejich skelný stav. Rychlý pokles tlaku, ke kterému došlo během erupce, zapříčinil uvolnění původně rozpuštěných plynů v tekutém magmatu. V důsledku této skutečnosti každá částice obsahuje velké množství mikroskopických kanálků a pórů, které v souhrnu vytvářejí mikroporézní strukturu. Výsledný materiál mohl být uložen na zemi, anebo ve vodě. Neexplozivně erupce produkují vulkanické popílký s žádnou nebo jen malou pucolánovou aktivitou, z důvodu nedostatečně rychlého schlazení, kterým se nezamezí krystalizaci magmatu. [6] [7]

#### 4.1. Zpevněné vulkanické pucolány (tufy)

Zvětráváním a následným zpevňováním nesoudržného pyroklastického materiálu vznikli vulkanické pucolany vyskytující se dohromady s kompaktními vrstvami. Právě zvětrávání může být příčinou zeolitizace, případně vzniku jílu, přičemž může dojít k transformaci vulkanické skloviny do zeolitických jílových nebo zeolitických minerálů. Tufy tedy často obsahují i různé množství zeolitů a jílových minerálů. Typickými zástupci pucolánových tufů jsou žluté neapolské tufy z Itálie a tufy nacházející se na ostrově Gran Canaria. [7] [8] Některé vulkanické pucolány se označují pojmem „tras“ je odvozeným od holandského pojmu „tyrass“ což znamená pojivo. Pravým trasem se nazývá tras porýnské jakosti, jehož naleziště se nacházejí v západním Německu ve vrchovině Eifel. Tras je v podstatě jiné označení pro trachytový tuf. Označení tras se často používá i pro ryolitické a dacitové tufy, které mají naleziště především na Slovensku. [4]

#### 4.2. Nezpevněné vulkanické pucolány

Mezi ně lze zařadit italské pucolány z okolí Lazie (střední Itálie) a Kampánie (jižní Itálie), tyto pucolány jsou označovány jako „santorinské zeminy“, které byly široce používány již od dob starověku. Dále sem můžeme nezpevněné sklovité ryolity, nacházející se na území Indie, Turecka a USA. Rýnský tras se běžně řadí mezi tufy, jeho ložiska mohou však obsahovat i nesoudržné vrstvy tvořené převážně vulkanickým sklem. [7]

#### 4.3. Sedimentární pucolány

Za sedimentární pucolány považujeme především biochemické křemité sedimenty, do kterých patří např. úlomkovité sedimenty – jíly, rozsivkové zeminy (diatomit). Největší zásoby diatomitu jsou na území Ruska v Kalifornii (USA), v Kanadě, Německu a Alžírsku. Znečištěnou diatomitovou zeminu nazýváme „moler“, skládá se především z křemičitých schránek rozsivek a ze směsi montmorillonitů. Zdroje lze nalézt na území Dánska (označení „dánský moler“), kde se využívala křemelina (diatomit) buď surová, anebo upravená kalcinací [7]. Ložiska křemeliny se nacházejí i na území České republiky, kde největší ložisko je v Třeboňské pánvi (oblast Borovany a Ledenice), v neposlední řadě např. v Českobudějovické pánvi (Mydlovary, Číčenice) [9]. Vzhledem k vysokému obsahu amorfního oxidu křemičitého

a také díky velkému měrnému povrchu jsou rozsívkové zeminy vysoce pucoláně aktivní. Nevýhodou může být pórovitost a zvýšený objem záměsové vody, kteréj příčinou je i již zmíněný velký měrný povrch. Zlepšení plasticity betonů, malt dosáhneme jenom při použití malé dávky.

Jílové minerály, především ty, které patří do skupiny montmorillonitu, jsou schopny reagovat v přítomnosti vody s vápnem za vzniku a hlinitanů vápenatých a hydratovaných křemičitanů. Také je jejich nevýhodou, že zvyšují potřebu záměsové vody a snižují výsledné pevnosti betonů či malt. [7]

## 5. TECHNOGENNÍ PUCOLÁNY

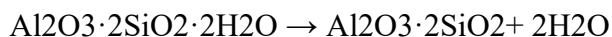
Technogenní pucolány jsou často výsledkem jak chemických, tak strukturních úprav původní suroviny, která měla žádné anebo pouze slabé pucolánové vlastnosti. [7]

### 5.1. Metakaolin

Metakaolin je produkt, vyrobený výpalem kaolinů, kaolinitických jílů a a jiných vhodných surovin. Schopnost jeho reakce s  $\text{Ca(OH)}_2$  za vzniku hydratovaných kalcium silikátů a aluminátů má příznivý vliv na zlepšení vlastností a kvalitu betonu. Reakce se projevuje zvýšením pevnosti, zlepšením nasákavosti a reologických vlastností. [10]

Pokud jsou jílové minerály zahřívány, prochází změnou struktury, doprovázenou uvolňováním chemicky vázané vody s následnou destrukcí krystalické mřížky. Po změně struktury a po uvolnění vody se oxid křemičitý  $\text{SiO}_2$  a hlinitý  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nachází v nestabilním amorfním stavu, čímž se zlepší pucolánové vlastnosti. Nicméně povaha pucolánových vlastností závisí na převedení tepelného zpracování a obsahu a složení jílových minerálů. Typické tepelné zpracování se provádí např. v rotační peci za použití teplot výpalu cca 600 až 900 °C. [5]

Nejčasteji se pro výrobu používá kaolín, z kterého se pálením při teplotě 540 °C až 650 °C odstraní voda z mřížky minerálu kaolinitu ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) a převede se na tzv. metakaolín, podle rovnice:



Metakaolin ve stavebnictví nachází uplatnění jako aktivní příměs do betonu. Zlepšuje nasákavost, pevnost, a reologické vlastnosti betonu, zvyšuje odolnost povrchu betonu proti chemickým rozmrazovacím látkám a proti působení vody. Je využitelný také jako příměs do vápenných malt, kde zlepšuje mechanické vlastnosti a zvyšuje odolnost proti mrazu. [11]



*Obrázek 1 Metakaolin*

## 5.2. Elektrárenské popílky

Spalováním uhlí (hnědé, černé, lignit) v práškovém stavu, vzniká elektrárenský popílek, který je ze spalin zachycován v odlučovačích (mechanické, elektrostatické filtry). Působením vysokých teplot, které vznikají během spalování práškového uhlí se většina minerálních složek obsažených v uhlí taví a formuje do malých kapiček. Prudké zchlazení je přeměnění ve sklovité kulovité částice. Tyto částice popílku jsou převážně duté [7].

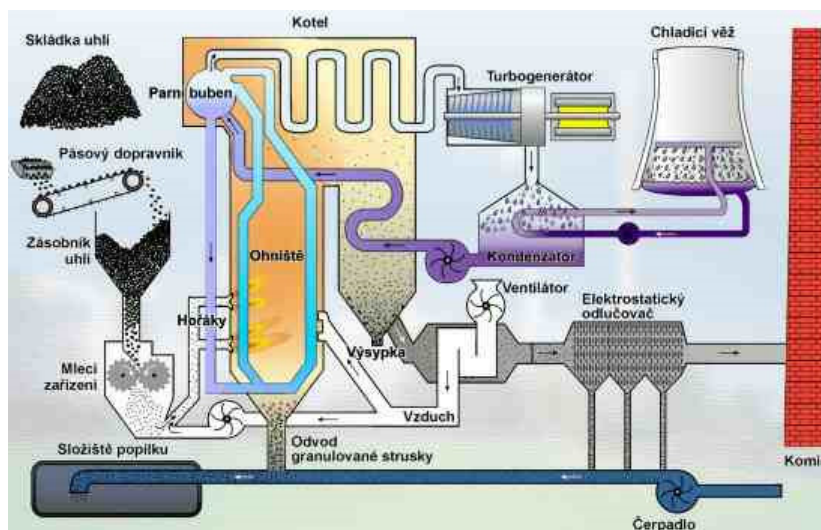
Chemické a mineralogické složení popílků je značně ovlivněno druhem spalovaného paliva, způsobem a dokonalostí spalování, rychlostí chlazení popílkových částic. Podle těchto parametrů jsme schopni popílky klasifikovat:

- vysokoteplotní
- fluidní [12]

### 5.2.1. Vysokoteplotní (klasické) elektrárenské popílký

Vysokoteplotní je klasické spalování, vhodné ke spalování práškového antracitu, černého či hnědého uhlí. Dosahuje optimálnějších vlastností pro využití tohoto pucolánu. Uhlí namleté na jemný prášek, který se vysuší odpadním teplem, je spolu s předehřátým vzduchem vháněno do spalovací komory kotle, kde hoří při teplotě 1200 - 1700 °C. Zbytky při vysokoteplotním spalování jsou struska, která padá na dno kotle a úletový popílek, který je unášen spalinami a separován v odlučovačích. Je tvořen sklovitými částicemi kulovitého tvaru o průměru 1–150 μm a dosahuje měrného povrchu 200–800 m<sup>2</sup> /kg. Měrná hmotnost se pohybuje kolem 2300 kg/m<sup>3</sup>. Obsahuje Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a SiO<sub>2</sub> převážně v amorfní formě, který je příčinou jeho pucolánových vlastností. Neaktivní složkou je mullit, obsah CaO je v našich popílcích nízký, max. do 3 %. Chemické, mineralogické a granulometrické složení, ovšem závisí na druhu spalovaného uhlí, lokalitě, na spalovacím procesu a způsobu odlučování z exhalátů. Mechanické odlučování probíhá na tkaninových filtrech, které jsou ze speciálních vláken vzdorujících vysokým teplotám. Elektrostatické odlučovací zařízení využívá sil vznikajících v elektrostatickém poli při vysokém napětí, přičemž dosahuje odlučivosti až 99 %. [13]

Popílek z černého uhlí má menší variabilitu vlastností a jako příměs do betonu je vhodnější než popílek z hnědého uhlí. Černouhelné popílký většinou obsahují skelné kuličky velikostně podobné zrnům cementu, hnědouhelné popílký mají nepravidelný tvar zrn. Vhodnost popílku jako aktivní příměsi je závislá na jeho reaktivnosti, která je dána množstvím oxidu křemičitého (SiO<sub>2</sub>) ve sklovité fázi. Reaktivnost popílku se projevuje velmi pomalu, prakticky je zjištělná až po více než 28 dnech, někdy může jít i o roky. Popílek se používá pro zlepšení reologických vlastností čerstvého betonu, zlepšuje odolnost betonu v chemicky agresivním prostředí a snižuje cenu betonu, neboť je levnější než cement, který může zastoupit až 30 % z hmotnosti pojiva. [13] [14]



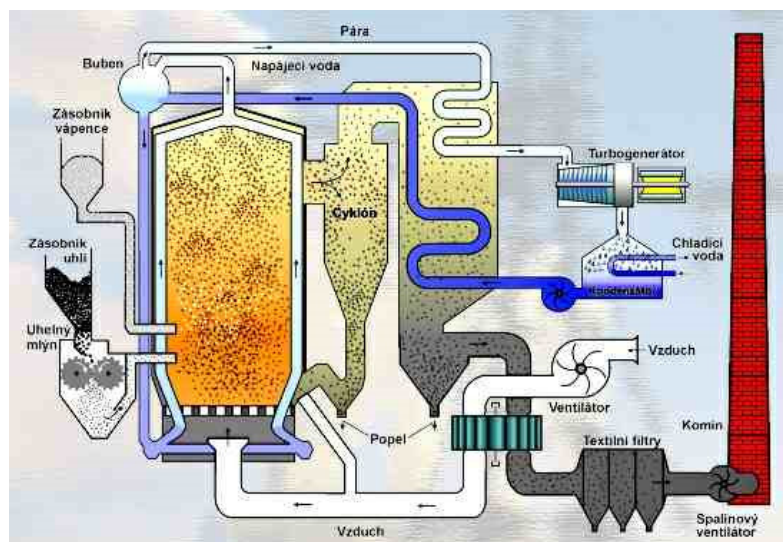
Obrázok 2 Schéma tepelné elektrárny

### 5.2.2. Fluidní popílký

Fluidní spalování představuje moderní a velmi účinný způsob spalování. V proudu vzduchu a ve vhodně zvoleném spalovacím prostoru se jemně mleté uhlí chová jako vroucí kapalina. Částice uhlí jsou obaleny vzduchem, proces hoření je tak velmi rychlý a snadno regulovatelný. Fluidní spalování se také nazývá spalovanie ze vzhledu. Spalovací teploty se pohybují kolem 700-900°C [15]. Při relativně nízké teplotě spalování nedochází k tavení popílkových částic. Fluidním spalováním získáváme popílek dvou druhů: ložový (hrubý) a úletový (jemnozrnný). Odlišností od vysokoteplotních popílků je absence taveniny během procesu spalování. Projevuje se kolísání vlastností, zejména chemického složení, měrné hmotnosti a ostatních parametrů, způsobené nestabilitou spalovacího procesu a variabilitou vlastností vstupních komponentů (uhlí, odsiřovací činidla). Při fluidním spalování se převážně použije suchá metoda odsiřování. Při odsiřování se suchý odsiřovací sorbent (např.  $\text{CaCO}_3$ ) dává přímo do paliva.

Výhodou fluidního spalování je vyšší účinnost a menší množství vznikajících emisí. [12]





Obrázok 3 Fluidní spalování

## 6. DALŠÍ TECHNOGENNÍ PUCOLÁNY NA BÁZI POPÍLKU

### 6.1. Popel z rýžových slupek

Popel z rýžových slupek je zložen převážně z amorfního  $\text{SiO}_2$  (85–90 %). Slupky jsou složeny z přibližně 50 % celulózy, 30 % ligninu a 20 % oxidu křemičitého. Při ich kontrolovanom spalování dochází k odstranění ligninu a celulózy, proto samotný popel obsahuje velkou většinu oxidu křemičitého [5]. Slupky vznikají jako odpad po zpracování rýže. Hlavně v Číně a Indii jsou následně využity při výrobě elektřiny jako palivo do kotlů. Pro dosažení co nejlepších pucolánových vlastností, musí spalování probíhat při teplotách nižších  $700^\circ\text{C}$ . Popel je šedé až černé barvy, způsobená především nespáleným uhlíkem, což se také dá ovlivnit technologií spalování. [16]

### 6.2. Popel z bagasy („bagasse ash“)

Především v subtropických oblastech je doménou pěstování cukrové třtiny, kde produktem je třtinový cukr. Vzniklým odpadem jsou rozmělněná stébla cukrové třtiny, nazývány tzv. bagasa. Bagasa sa spaluje za účelem výroby elektrické energie, kde vzniklý popel má velice dobré pucolánové vlastnosti. Nejlepších se mu dostává při kontrolovaném spalování

teploty 800–1000 °C po dobu 20 minut, toto jsou ideální podmínky, kterých se ani z daleka nedosahuje při spalování v rafineriích. Nevýhodou se pak stává velká ztráta žíháním. [17]

### 6.3. Kalcinované břidlice

Kalcinace probíhá ve speciální peci při teplotách kolem 800 °C. Slínkové fáze kalcinované břidlice, zvláště dikalciumsilikát a monokalcium aluminát ( $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ) závisí na složení přírodního materiálu a výrobního postupu. Vedle toho obsahuje malá množství síranu vápenatého, volného oxidu vápenatého a značný podíl pucolánově reagujících oxidů, zvláště oxidu křemičitého. Výrazně hydraulické vlastnosti jako cement portlandský a navíc pucolánové vlastnosti má kalcinovaná břidlice v jemně semletém stavu. Jemně mletá kalcinovaná břidlice musí mít po 28 dnech pevnost v tlaku nejméně 25 MPa, rozpínání menší než 10 mm. [18]

### 6.4. Mikrosilika

Mikrosilika vzniká jako odpad při výrobě křemičitých nebo ferrokřemičitých slitin (ferosilicium) a elementárního křemíku. Výroba se provádí v elektrické obloukové peci při teplotě 2000°C. Velikost částic je pohybující kolem 0,1–0,2  $\mu\text{m}$ . Měrná hmotnost mikrosiliky je přibližně 2200 kg/m<sup>3</sup>. Objemová hmotnost je vzhledem k velikosti částic a měrnému povrchu jen cca 200 kg/m<sup>3</sup>. Nízká objemová hmotnost ztěžuje manipulaci, proto se často dále aglomeruje (např. lisuje). Hlavními přednostmi je vysoký obsah amorfního  $\text{SiO}_2$  (80–98%) a také velký měrný povrch 15 000 až 25 000 m<sup>2</sup>/kg. V závislosti na zdroji mikrosiliky můžeme nalézt i množství  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , alkálií a elementárního uhlíku. Chemické složení podstatně záleží na typu vyráběné slitiny. S rostoucím obsahem křemíku ve slitině roste také obsah  $\text{SiO}_2$  v mikrosilice. Velmi jemná zrna mikrosiliky vyplňují prostor mezi zrny cementu („filler“), dále zahušťuje mezifázovou tranzitní zónu kamenivo, u železobetonu zahušťuje zónu mezi cementovou pastou a betonářskou výztuží. Všechna uvedená fakta zvyšují pevnost a nepropustnost, která má zásadní vliv na trvanlivost materiálu. U lisované mikrosiliky dochází k poklesu hydratačního tepla, naopak u neupravené mikrosiliky se hydratační teplo zvyšuje. Proto v případě použití mikrosiliky v lisované podobě je nutné dobře dispergovat částice. Mikrosilika je petrograficky kyselé povahy. Při pucolanické reakci s alkáliemi z cementu snižuje výsledek alkalitu betonu. Při dávkování je nutno brát v úvahu tuto vlastnost. [19]

## 6.5. Nanosilika

Synteticky vyrobený oxid křemičitý vysoké čistoty je nanosilika, přičemž velikost částic se pohybuje v rozsahu od 1 do 50 nm. Dodává se v suché podobě peletizovaná s měrným povrchem 15–25 m<sup>2</sup>/g nebo rozptýlená v podobě koloidní suspenze, u které se předpokládá větší měrný povrch cca 80 m<sup>2</sup>/g. Pozitivem nanosiliky v podobě koloidní suspenze je i umožnění lepší dispergaci částic v míchané směsi.

Technologii výroby nanočástic oxidu křemičitého rozdělit na dvě metody:

- „bottom-up“

- „top-down“

„Bottom-up“ zahrnuje chemické metody výroby nanočástic na molekulární nebo atomové.

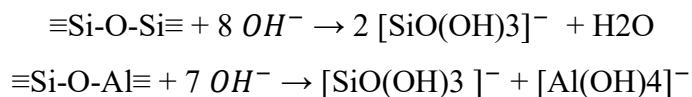
„Top-down“ je snižování velikosti původních (větších) částic fyzikálními metodami.

Cena nanosiliky je vysoká, protože i samotná výroba je ekonomicky náročná. Právě kvůli této skutečnosti nemá ve stavebnictví zatím prakticky větší opodstatnění. [19] [20]

## 7. PUCOLÁNOVÁ AKTIVITA

Pod pojmem pucolánová aktivita lze chápat reakci amorfního (nekrystalického) oxidu křemičitého (SiO<sub>2</sub>) s vápnem (CaO), respektive s hydroxidem vápenatým Ca(OH)<sub>2</sub> za vzniku hydratovaných, křemičitanů vápenatých, které mají pojivové vlastnosti. O použití pucolánu jako příměs rozhoduje právě jeho aktivita, kterou skoušíme pomocí různých laboratorních metod (uvedeno níže). Krystalické fáze pucoláně reagují jenom zanedbatelne v porovnání se skelnou amorfni fází. Na aktivitu pucolánů má vliv mnoho proměnných jako např. poměr ve směsi vápno (cement)/pucolán, obsah vody ve směsi, chemické složení, teplota, druh pucolánu. Na míru pucolánové aktivity mají vliv všechny fáze obsažené v dané surovině, budeme-li mít dvě odlišné látky o stejném obsahu reaktivních složek, neznamená to, že budou mít stejnou pucolánovou aktivitu.

Ca(OH)<sub>2</sub> je silně zásaditý, při 25°C má nasycený roztok hodnotu pH = 12,45. Takle vysoká koncentrace převádí do roztoku vápenaté, draselní a sodní iony přičemž dochází k rozštěpení vazeb oxidu křemičitého za vzniku jednoduchých ionov.



Při kontaktu vzniklých křemičitanových a hlinitanových ionov s Ca<sup>2+</sup> ionmi dojde ke vzniku CSH gelov a C<sub>4</sub>AH<sub>13</sub> (hexagonálně hlinitany). Dalšími produkty můžou být C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>AS<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>A.CaCO<sub>3</sub>.12H<sub>2</sub>O, C<sub>2</sub>ASH<sub>8</sub>. [6] [7]

## 8. VLIV PUCOLÁNOVÝCH VLASTNOSTÍ

Zásadním parametrem kvality pucolánu na vlastnosti cementového tmele v betonech, resp. na vlastnosti čerstvých a zatvrdlých cementových kompozitů je granulometrie a chemické složení. Vlastnosti pucolánů ovplyvňují zpracovatelnost a čerpatelnost směsi pro výrobu betonu, množství záměsové vody, pevnost, hydratační teplo a s tím spojené i smršťování betonu, koroze výstuže a trvanlivost.

### 8.1. Zpracovatelnost a čerpatelnost směsi pro výrobu betonu

Částečné nahrazení cementu pucolánem vede k nárůstu obsahu jemných částic, čímž k zvýšení množství cementového tmele. Dochází k snížení tření mezi částicemi kameniva, směs je lépe zpracovatelná a čerpatelná. Těchto vlastností se hodně využívá u samozhutnitelných betonech.

### 8.2. Množství záměsové vody

Obecně je známo, že směsi, které obsahují popílek nebo granulovanou strusku vyžadují méně záměsové vody (1 až 10 %) než směsi bez přidání těchto pucolánových materiálů. Faktor ovlivňující množství záměsové vody je právě skelná fáze, která díky své povaze neabsorbuje záměsovou vodu. Ovšem vždy záleží na jejím typu, měrném povrchu, množství. Opačně je

to u změsích, které obsahují např. nanosiliku, mikrosiliku, diatomit (nutné použití superplastifikačních přísad). U těchto pucolánech se zvyšuje spotřeba záměsové vody s jejich procentuálním zastoupením ve směsi (spůsobeno absencí skelné fáze). [21]

### **8.3. Pevnost**

Počátečné pevnosti betonů s příměsí pucolánu (popílek) jsou většinou nižší než u referenčních zkušebních těles (bez pucolánu). Naopak pevnosti po 28 dnech a víc jsou výrazně vyšší. Opět však záleží na druhu použité pucolánové příměsi, kde má vliv na pevnost více vlastností. Při použití nanosiliky a mikrosiliky jako příměs do betonu můžeme očekávat i počátečné pevnosti vyšší v porovnání s pevností referenčního vzorku. Hlavné využití mají ako příměs do vysokohodnotných betonů.

### **8.4. Hydratační teplo a smršťování**

Pokud se nahradí v betónové směsi 15-25% cementu pucolánem, omzí se vývoj hydratačního tepla až o 40%. Při menším hydratačním teple nedochází k smršťování a tím nedochází k tvorně trhlin. Musí se však počítat s prodloužením počátku a doby tuhnutí.

### **8.5. Trvanlivost**

Pucolány snižují propustnost betonu (hlavne ti které obsahují skelné fáze), zvyšují odolnosť voči chloridŮm, mrazuvzdornost, zabraňují vzniku trhlin, čiže zvyšují odolnosť a trvanlivoť konstrukce. Nejvíce efektivními jsou mikrosilika, nanosilika, popř. metakaolin. Vzhledem k reakční kinetice pucolánové reakce, je potřeba dbát na to, aby výsledný beton přišel do styku s agresivním prostředím až tehdy, kdy pucolánová reakce již dospěla do patřičného stádia, které ovšem nelze jednoznačně časově definovat pro různorodost pucolánových surovin. [21]

### **8.6. Koroze výztuže**

Díky alkalickému prostředí v betonu se na betonářské výztuži vytváří pasivační vrstvička (oxid železa), která přirozeně chrání výztuž proti korozi. Ke korozi výstuže může

dojít např. v přítomnosti chloridů nebo v případě snížení pH betonu pod jistou mez, to například v důsledku karbonatace. Pokud dojde ke korozi výstuže, její vývin závisí už jen na přísunu vlhkosti, kyslíku, měrném odporu betonu. Právě z toho důvodu s korozí úzko souvisí nepropustnost betonu s pucolánovou přísadou, která tady hraje významnou roli. [11] [21]

## 9. METODY STANOVENÍ PUCOLÁNOVÉ AKTIVITY

Materiály vykazující pucolánovou aktivitu mají ve stavebníctví různé využití. Kritéria pro posouzení těchto materiálů nejsou jednotná z několika důvodů. Především se jedná o různorodost zdrojů, a také fakt, že sami o sobě nemají pojivové vlastnosti. Pro určení pucolánové aktivity existuje celá řada chemických anebo fyzikálních metod. Skúšební metody se provádějí přímo na surovině anebo v součinnosti suroviny a pojiva, čiže vápna nebo cementu.

Metody stanovení pucolánové aktivity můžeme rozdělit na přímé a nepřímé. Při přímých využíváme analytické metody kde sledujeme na vzorcích přítomnost  $\text{Ca(OH)}_2$  a následné snížení jeho množství v průběhu pucolánové reakce. Mezi přímé metody zařazujeme termogravimetrickou analýzu, kalorimetrie, rentgenovou difrakční analýzu a odměrnou analýzu (titraci). Nepřímé metody jsou založeny na měření především fyzikálních vlastností testovaných vzorků. Základní fyzikální metodou je stanovení pevnosti skúšebních těles, v kterých je vápno nebo cement částečně nahrazen pucolánem. Dále do těchto metod patří, např. test elektrické vodivosti, sledování vývinu tepla během pucolánové reakce. [22]

### 9.1. Stanovení pevností

Při stanovení pevností v tlaku skúšebními tělesami mohou být krychle, válce, kvádre nebo jádrové vývrty. Skúšení tělesa nelze skoušet kolmo na směr plnění, při válcových zkušebních těles se musí zabrousit styčné zkušební plochy, tak aby byli dokonale hladké, vzájemně rovnoběžné, kolmé na směr zatěžování. Před vložením zkušebního tělesa do hydraulického lisu se těleso povrchovo osuší a změří se jeho rozměry. Dotykové plochy tlačných desek lisu se očistí a odstraní se všechny zbytky uvolněného materiálu. Skúšení tělesa musí být umístěna ve středu tlačných ploch zkušebního zařízení. Zatížení se provádí plynule v konstantní rychlosti  $0,6 \pm 0,2 \text{ MPa/s}$  ( $\text{N/mm}^2/\text{s}$ ) až do porušení zkušebního tělesa. Při zkoušce se zaznamená maximální dosažené zatížení před porušením tělesa. [23]

Vzorec pro výpočet pevnosti v tlaku:

$$R_c = \frac{F[N]}{A[mm^2]} [MPa]$$

$R_c$ - pevnost v tlaku [MPa]

F- maximální síla před porušením vzorku [N]

A- zatěžovaná plocha [ $mm^2$ ]

Vzorec pro výpočet pevnosti v tahu ohybem:

$$f_{cf} = \frac{3 F l}{2 d_1 d_2^2} [MPa]$$

Při skoušení pevnosti v tahu ohybem se do zkušebního strojekušební tělesa umístí kolmo na směr plnění. Nárůst síly se postupně zvyšuje rovnoměrnou rychlostí do zlomení zkušebního vzorku. Poloviny trámečků se uchovávají ve vlhkém prostředí pro zkoušky pevnosti v tlaku. [24]

Vzorec pro výpočet pevnosti v tahu ohybem:

$$f_{cf} = \frac{3 F l}{2 d_1 d_2^2} [MPa]$$

$f_{cf}$  – pevnost v tahu ohybem [MPa]

F – maximální zatížení [N]

l – vzdálenost mezi podpěrnými válečky [mm]

$d_1, d_2$  – rozměry příčného řezu [mm]

## 9.2. Chappelle test

Upravený Chappelle test je moderní metodou, která slouží pro určení relativní schopnosti pocolánu reagovat s  $Ca(OH)_2$ . Jedná se o reakci definovaného množství pucolánového materiálu (1g) s přesně definovaným množstvím  $CaO$  (2g) a 250ml destilované vody. Reakce probíhá po dobu 16hodín při teplotě 90 °C a za stálého míchání. Po filtraci se titrací HCl na indikátor fenolftalein stanoví obsah  $Ca(OH)_2$  ve filtrátu. Tato metoda byla použita při experimentální části, kde je podrobněji znázorněna na reálném pokusu. [25]

### 9.3. Termická analýza

Pod pojmem „termická analýza“ jsou zahrnuté všechny metody, které se zabývají vlastnostmi látek v závislosti na tepelném působení. Metoda je založena na tepelných a hmotnostních změnách při zahřívání vzorku. Složení vzorku můžeme analyzovat fázových proměn. Termická analýza je pro stavební účely výhodná díky její přesnosti a rychlosti. Fázové stanovení je možné na základě výstupů databáz TGA a křivek DSC. Za první aplikaci termické analýzy považujeme skoušni jílových minerálů diferencní termickou analýzou bez referenčního vzorku, kterou publikoval v roce 1887 Le Chatelier. Ke stanovení fázového složení materiálu se nejčastěji používají metody:

- termogravimetrická analýza (TG), která sleduje změny hmotnosti skoumaného vzorku
- diferenční termická analýza (DTA) hodnotí rozdíl teploty mezi skoušeným a referenčním vzorkem
- diferenční skenovací kalorimetrie (DSC) sleduje tepelný tok, který je třeba dodat do systému pro udržení rovnaké teploty skoušeného a referenčního vzorku

Kromě fázového složení materiálu je možné skoumat aj změny elektrických, mechanických nebo jiných vlastností v závislosti na působící teplotě. Moderní přístroje umožňují simultánně několik veličin, tím se získává přehled o různých charakteristických znacích materiálů. Příkladem je kombinace termogravimetrické a diferencní termické analýzy anebo termogravimetrické analýzy a diferencní skenovací kalorimetrie.



# **EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST**

## 10. POUŽITÉ MATERIÁLY

Při provedení praktické části byl použit metakaolín třech druhů tj. N-meta, U-meta, S-meta, které vyrábí společnost Sedlecký kaoli a.s. Dále byl použit fluidní popílek elektráren Komořany a vysokopecní popílek z elektráren Dětmárovice. Při zkouškách se pucolány použili ve směsi s páleným vápnem (Cao), který byl získán výpalem vápence ( $\text{CaCO}_3$ ) při teplotě přibližně  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  a s cementem pevnostní třídy CEM I 42,5R.

Tabulka 1 Chemické složení pucolánů

	Fe	Ca	Al	Si	SiO <sub>2</sub>	CaO
<b>Pop. Komořany</b>	3,435	20,998	12,422	16,535	35,386	39,37
<b>Pop. Dětmárovice</b>		3,106	18,314	24,647	52,744	4,348
<b>U-meta</b>	1,479	0,422	27,271	28,144	60,229	0,591
<b>N-meta</b>	0,785	0,175	31,409	28,485	60,959	0,282
<b>S-meta</b>	1,104	0,202	32,698	28,625	61,258	0,245

## 11. METODY ZKOUŠENÍ

### 11.1. Zkouška pevnosti v tlaku zatvrdlých cementových past

Pro stanovení zkoušky pevnosti v tlaku byly vyrobené zkušební tělesa tvaru kostek o rozměrech  $20 \times 20 \times 20\text{ mm}$ . Namíchaných bylo 6 směsí, přičemž v pěti byl použit různý pucolánový materiál, plus jedna směs sloužila jako referenční vzorek, ve kterém nebyly žádné pucolánové příměsy. Směsi byly namíchané z cementu pevnostní třídy CEM I 42,5R, pucolánových materiálů, které jsou uvedené výše a vody. Vodní součinitel by 0,5. Po zatvrdnutí se zkoušela průběžně pevnost po 7, 14 a 28 dnech. Pucolánová aktivita byla vyhodnocena na základě porovnání pevností v tlaku referenčního vzorku (cement, voda), se vzorkami s příměsí pucolánů.

#### 11.1.1. Příprava zkušebních těles

Směsi byly namíchané, pomocí laboratorní míchačky. Hmotnostní zastoupení jednotlivých složek ve směsi je vidět v Tab. 2, přičemž jedna receptura odpovídala objemu jedné naplněné formy. Směsi jsou namíchané v takém poměru, aby vodní součinitel byl 0,5. Před

plněním se formy zkontrolovaly či jsou části pevně uchyceny, aby nedocházelo k úniku vody a důkladně se vymazaly kvůli bezproblémovému odformování. Pomocí vybračního stolu byla směs při plnění zhutňována. Tvrdnutí probíhalo ve vlhkém prostředí přibližně dva dny, poté došlo k odformování, zkušební tělesa dále zrály při laboratorní teplotě.

Tabulka 2 Receptura směsi

VZOREK	CEM [g]	VODA [g]	PŘÍMĚS [g]
U-meta	90	50	10
N-meta	90	50	10
S-meta	90	50	10
P-D	90	50	10
P-K	90	50	10
Referenční vz.	100	50	0

U-meta- označení pro směs s přidáním metakaolínu typu U-meta

N-meta- označení pro směs s přidáním metakaolínu typu N-meta

S-meta- označení pro směs s přidáním metakaolínu typu S-meta

P-D- označení pro směs s přidáním popílku z Dětmovic

P-K- označení pro směs s přidáním popílku z Komořan

CEM- označení pro cement pevnostní třídy 42,5R

Zkratky pro směsi budou uváděny i v následujícím textu.

### 11.1.2. Zkoušení

Zkouška pevnosti v tlaku byla prováděna na 3 zkušebních tělesech z každé směsi po 7, 14, 28 dnech. Před každým zkoušením se zaznamenaly rozměry a hmotnost vzorků. Rozměry byly zjištěny použitím digitálního posuvného měřidla, jejichž potřeba je pro zjištění zatěžované plochy lisem. Výstupem z lisu jsou zaznamenány maximální povolené síly před porušením. Pevnosti byly vypočítány ze vztahu pro pevnost v tlaku a zaokrouhleny na dvě desetinná místa. Všechny naměřené a vypočtené hodnoty jsou zpracovány do tabulek. Výsledné hodnoty jsou zprůměrovány a vyjádřeny pro lepší přehlednost v grafech.

Vzorec pro výpočet pevnosti v tlaku:

$$f = \frac{F[N]}{A[mm^2]} [MPa]$$

f- pevnost v tlaku [MPa]

F- maximální síla před porušením vzorku [N]

A- zatěžovaná plocha [mm<sup>2</sup>]



Obrázek 4 Porušení vzorků působením síly F

Tabulka 3 Zaznamenané hodnoty po 7 dnech zrání

Vzorek	Rozměry [mm]			Hmotnost	Síla F	Pevnost
	a	b	c	[g]	[kN]	[MPa]
U-meta	20,90	20,02	20,13	14,6	16,06	39,85
	20,29	20,09	20,29	14,6	17,40	42,69
	20,11	20,18	20,24	14,6	16,63	40,72
N-meta	20,08	20,22	20,80	15,2	25,15	59,80
	20,09	20,10	21,29	15,4	23,76	55,52
	19,99	20,50	20,96	15,6	24,92	58,00
S-meta	20,03	20,38	20,62	15,2	22,68	53,97
	20,30	20,13	20,35	14,6	21,89	53,44
	20,06	20,11	20,64	15,0	23,08	55,61
Popílek	20,11	20,12	20,07	14,6	16,40	40,61
Detmarovice	20,11	20,04	20,17	14,6	17,37	42,97
	20,14	20,09	20,53	15,0	16,74	40,59
Popílek	20,33	20,39	20,43	14,8	18,95	45,49
Komařany	20,17	20,11	20,91	15,0	19,25	45,78
	20,15	20,10	20,54	14,8	19,33	46,82
Referenční	20,32	20,17	19,96	14,6	14,35	35,64
	20,04	19,99	20,02	14,6	13,30	33,23
	19,97	20,12	20,10	14,8	13,88	34,32

Tabulka 4 Zaznamenané hodnoty po 14 dnech zrání

Vzorek	Rozměry [mm]			Hmotnost [g]	Síla F [kN]	Pevnost [MPa]
	a	b	c			
U-meta	20,00	20,24	19,91	14,2	20,49	50,85
	20,13	20,02	20,35	14,6	18,79	46,12
	20,14	20,12	20,37	14,4	19,18	46,80
N-meta	20,16	20,11	21,69	15,6	26,19	60,04
	20,11	20,00	21,12	15,2	28,91	68,44
	20,16	20,04	21,19	15,2	27,47	64,69
S-meta	20,15	20,18	20,69	15,0	26,63	63,78
	20,13	20,11	21,02	15,0	27,02	63,92
	20,14	20,01	20,46	14,6	26,13	63,82
Popílek	20,16	20,02	20,11	14,2	19,05	47,32
Detmarovice	20,12	20,22	20,07	14,4	17,89	44,08
	20,08	20,10	19,97	14,4	18,94	47,19
Popílek	20,12	20,05	20,88	14,6	22,72	54,27
Komařany	20,60	20,37	20,80	15,0	25,49	60,16
	20,20	20,21	20,49	14,4	23,86	57,62
Referenční	20,01	20,13	22,29	15,0	15,25	33,99
	19,98	20,05	20,69	15,0	16,00	38,57
	19,98	20,42	20,22	14,6	15,44	37,39

Tabulka 5 Zaznamenané hodnoty po 28 dnech zrání

Vzorek	Rozměry [mm]			Hmotnost [g]	Síla F [kN]	Pevnost [MPa]
	a	b	c			
U-meta	20,15	20,06	20,6	13,2	19,11	46,24
	20,13	20,14	20,54	14,2	21,85	52,82
	20,15	20,9	20,15	14,4	22,17	52,64
N-meta	20,07	20,1	21,56	15	27,92	64,43
	21,05	20,19	21,39	15,4	27,71	64,16
	20,34	20,33	21,59	15,4	28,23	64,32
S-meta	20,36	19,99	21	14,2	27,03	64,39
	19,95	20,05	20,49	14,4	26,4	64,26
	20,13	20,02	20,22	14,2	27,86	68,82
Popílek	20,15	20,9	20,9	14,6	23,49	53,78
Detmarovice	19,99	20,23	20,34	14,2	21,4	52,01
	20,16	20,15	20,32	14,4	21,11	51,56
Popílek	20,12	20,18	20,62	13,6	22,23	53,42
Komařany	20,21	21,15	20,97	14,8	25,7	57,95
	20,16	20,28	21,08	14,2	23,44	54,83
Referenční	20,27	20,08	20,68	14,4	17,74	42,72
	20,2	20,07	20,51	14,2	16,18	39,31
	20,13	20,06	19,61	13,8	18,57	47,21

### 11.1.3. Výsledné pevnosti

*Tabulka 6 Výsledné pevnosti po 7 dnech zrání*

VZOREK	f [MPa]
U-meta	41,1
N-meta	57,8
S-meta	54,3
P-D	41,4
P-K	46,0
Referenční vz.	34,4

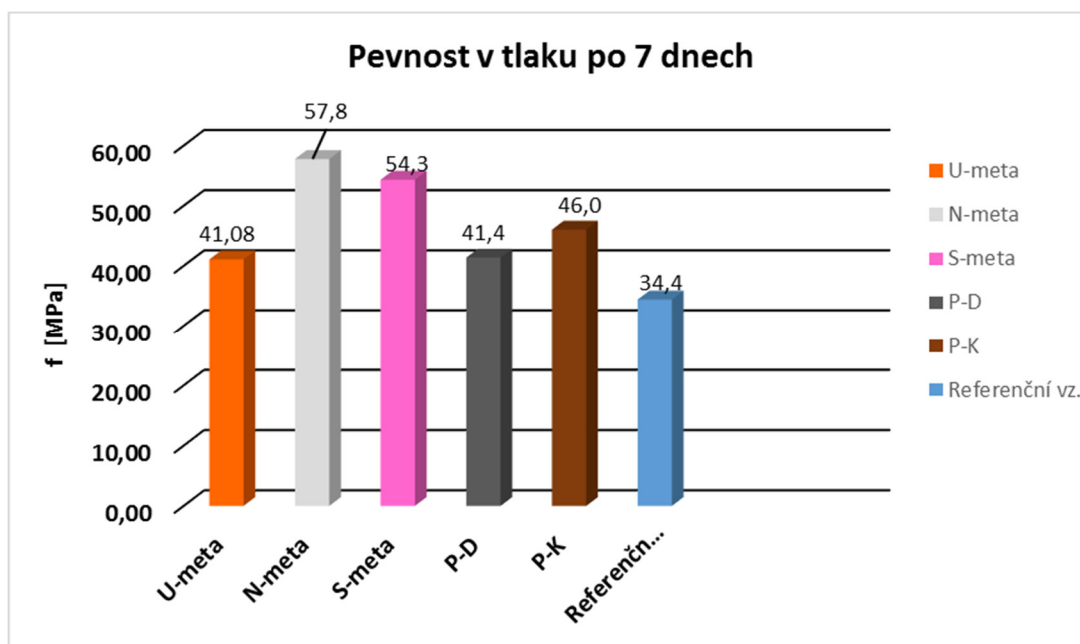
*Tabulka 7 Výsledné pevnosti po 14 dnech zrání*

VZOREK	f [MPa]
U-meta	47,9
N-meta	64,4
S-meta	63,8
P-D	46,2
P-K	57,4
Referenční vz.	36,7

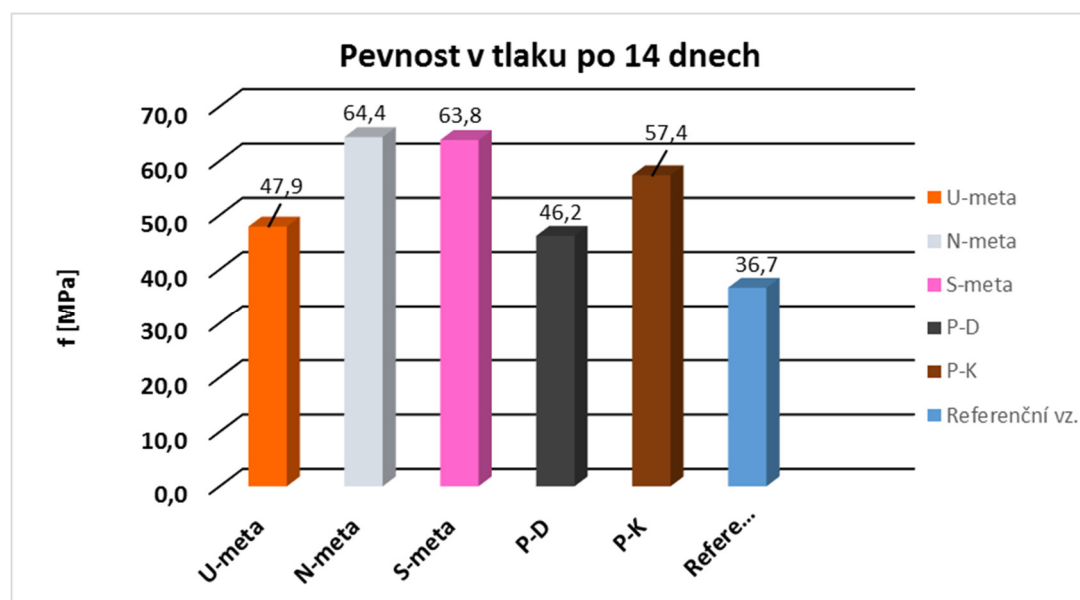
*Tabulka 8 Výsledné pevnosti po 28 dnech zrání*

VZOREK	f [MPa]
U-meta	50,6
N-meta	64,3
S-meta	65,8
P-D	52,5
P-K	55,4
Referenční vz.	43,1

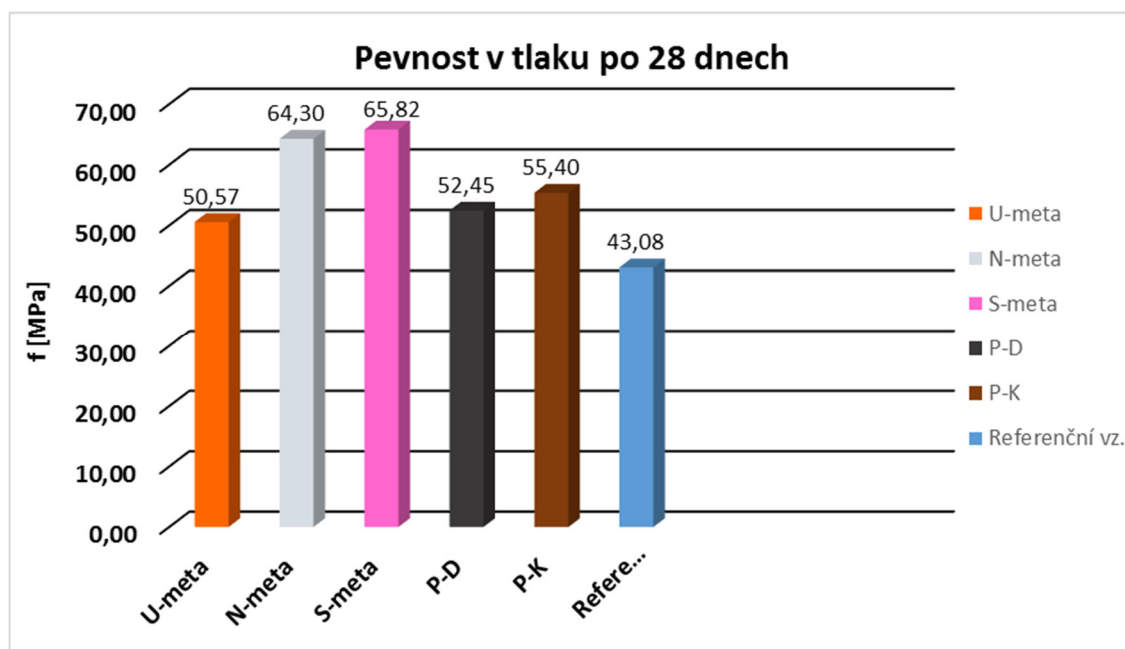
#### 11.1.4. Porovnání pevností na základě grafů



Graf 1 Porovnání výsledných pevností v tlaku po 7 dnech zrání



Graf 2 Porovnání výsledných pevností v tlaku po 14 dnech zrání



Graf 3 Porovnání výsledných pevností v tlaku po 28 dnech zrání

## 11.2. Zkouška pevností v tahu ohybem a v tlaku na zatvrdlé cementové směsi

Pro stanovení zkoušky pevnosti v tahu za ohybu a v tlaku byly vyrobené zkušební tělesa, trámečky o rozměrech 40 x 40 x 160 mm. Směsi ve formách se lišily svým složením, přičemž do receptury, na rozdíl od předcházející zkoušky byl zakonponován i písek třech frakcí, který odpovídal normě pro zkoušení cementu ČSN EN 196-1. Namíchaných bylo opět 6 směsí, jedna referenční bez pucolánových materiálů a v 5-ti byla použita příměs pucolánů. Zkouška se prováděla po 28 dnech zrání. Z výstupů jsou vytvořené tabulky a grafy, které slouží na posouzení pucolánové aktivity, na základě dosažených pevností.

### 11.2.1. Příprava zkušebních těles

Zhomogenizování směsí proběhlo v laboratorní míchačce, poté byla směs vložena do předem vymazaných forem a zhutněna pomocí vibračního stolu. Ke kovové podložce musí být části formy pevně přichyceny. Hmotnostní zastoupení jednotlivých složek ve směsi je vidět v Tab.X, přičemž jedna receptura odpovídala objemu jedné naplněné formy. Směsi jsou



namíchané v takém poměru, aby vodní součinitel byl 0,5. Tvrdnutí probíhalo ve vlhkém prostředí, poté došlo k odformování, zkušební tělesa dále zráli ponořená ve vodě.



Obrázek 5 Forma na zhotovení trámečků

Tabulka 9 Receptura pro zhotovení zkušebních těles

VZOREK	CEM [g]	VODA [g]	PŘÍMES [g]	PÍSEK [g]
U-meta	405	225	45	1350
N-meta	405	225	45	1350
S-meta	405	225	45	1350
P-D	405	225	45	1350
P-K	405	225	45	1350
Referenční vz.	450	225	0	1350

### 11.2.2. Zkoušení

Zkouška pevnosti v tahu za ohybu byla prováděná na 3 zkušebních tělesech z každé směsi po 28 dnech zrání. Před každým zkoušením se zaznamenaly rozměry a hmotnost vzorků (viz. Tab X). Mechanismus se stává ze dvou válcových opěr vzdálených od sebe 100 mm. Třetí tlačný válec je umístěn přesně uprostřed předchozích dvou. Tři vertikální roviny proložené osami válců musí být rovnoběžné během celé zkoušky. Výstupem z lisu jsou zaznamenané maximální povolené síly před tím jak byl vzorek porušen. Pevnosti byly vypočteny ze vztahu pro pevnost v tahu ohybem a zaokrouhleny na nejbližší 0,1 MPa. Všechny naměřené a vypočtené hodnoty jsou zpracovány do tabulek. Výsledné hodnoty jsou zprůměrované

a vyjádřené v grafech. Porušené (přepůlené) vzorky jsou dále využity ke stanovení pevnosti v tlaku, zatěžované plochou je 40 x 40 mm.



*Obrázek 6 Zkouška pevnosti v tahu ohybem*



*Obrázek 7 Poškození vzorku působením zatížení*

Vzorec pro výpočet pevnosti v tahu ohybem:

$$f_{cf} = \frac{3 F l}{2 d_1 d_2^2} [\text{MPa}]$$

$f_{cf}$  – pevnost v tahu ohybem [MPa]

F – maximální zatížení [N]

l – vzdálenost mezi podpěrnými válečky [mm]

$d_1, d_2$  – rozměry příčného řezu [mm]

Vzorec pro výpočet pevnosti v tlaku:

$$R_c = \frac{F[\text{N}]}{A[\text{mm}^2]} [\text{MPa}]$$

$R_c$  - pevnost v tlaku [MPa]

F - maximální síla před porušením vzorku [N]

A - zatěžovaná plocha [ $\text{mm}^2$ ]

Tabulka 10 Zaznamenaná hodnoty zkoušených těles

Vzorek	Rozměry [mm]			Hmotnost [g]	OHYB		TLAK			
	a	b	c		Síla F [kN]	fcf [MPa]	1.pol - F [kN]	Rc [MPa]	2.pol-F [kN]	Rc [MPa]
U-meta	40,12	40,58	161,00	562,0	3,29	7,47	76,60	47,88	79,30	49,56
	40,95	40,27	161,00	569,0	3,50	7,91	77,10	48,19	79,90	49,94
	40,26	40,21	161,00	573,0	3,50	8,07	75,50	47,19	78,60	49,13
N-meta	40,80	40,17	160,80	557,5	4,41	10,04	100,30	62,69	11,70	7,31
	41,13	40,18	160,00	561,0	4,70	10,62	95,60	59,75	93,00	58,13
	41,30	40,06	160,00	568,0	4,60	10,41	102,10	63,81	93,50	58,44
S-meta	40,45	40,73	160,00	565,5	4,47	9,99	86,90	54,31	89,10	55,69
	40,45	40,61	160,00	563,0	4,50	10,12	88,70	55,44	82,50	51,56
	40,52	40,73	160,00	561,0	4,40	9,82	82,20	51,38	83,80	52,38
Popílek	40,40	40,57	161,50	570,0	3,60	8,12	78,30	48,94	77,60	48,50
Detmarovice	39,83	40,13	161,00	563,0	3,40	7,95	74,70	46,69	80,10	50,06
	40,26	40,32	161,00	561,0	3,20	7,33	77,50	48,44	74,70	46,69
Popílek	40,34	39,37	160,80	575,5	3,12	7,47	76,10	47,56	71,00	44,38
Komařany	40,34	39,74	161,00	574,0	3,00	7,07	72,70	45,44	66,10	41,31
	39,84	40,19	161,00	575,0	2,97	6,93	64,80	40,50	64,00	40,00
Referenční	40,40	40,88	161,10	562,5	3,20	7,11	78,60	49,13	81,40	50,88
	40,19	41,33	161,50	564,0	3,20	6,99	77,10	48,19	81,80	51,13
	40,80	40,16	161,00	563,5	3,40	7,75	82,90	51,81	79,10	49,44

### 11.2.3. Výsledné pevnosti

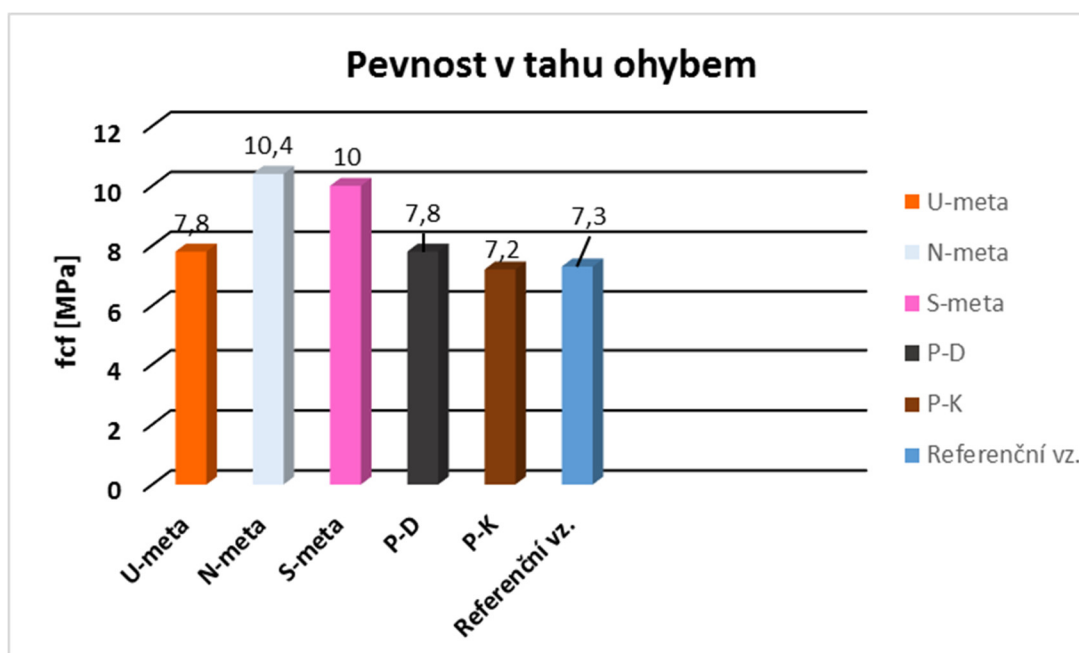
Tabulka 11 Výsledné pevnosti v tahu za ohybu

VZOREK	$f_{cf}$ [MPa]
U-meta	7,8
N-meta	10,4
S-meta	10,0
P-D	7,8
P-K	7,2
Referenční vz.	7,3

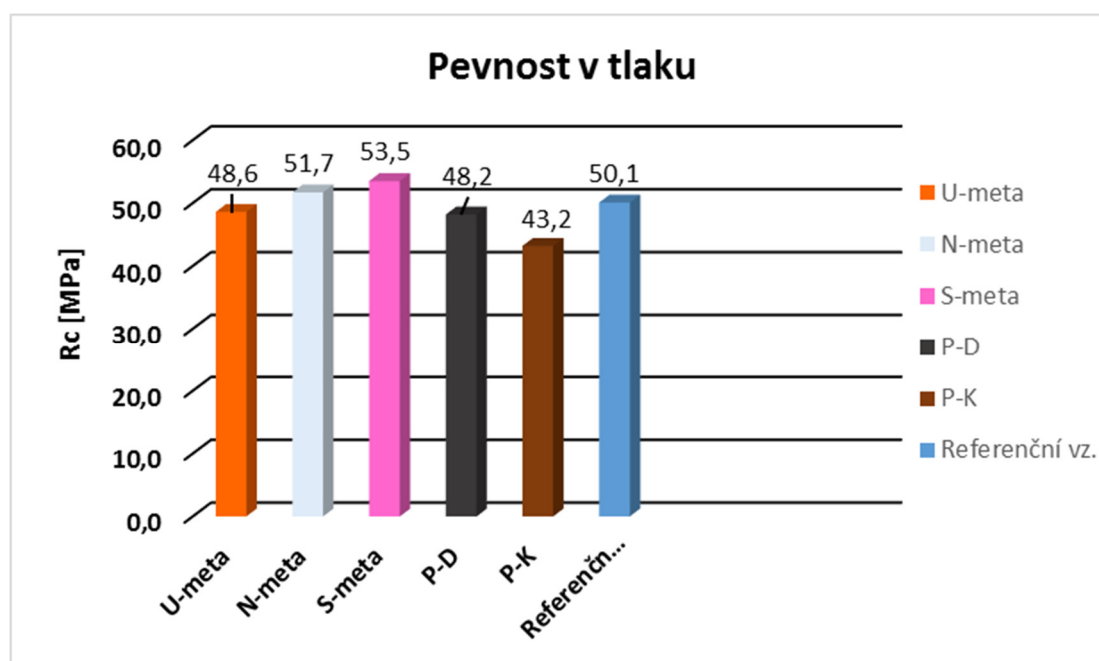
Tabulka 12 Výsledné pevnosti v tlaku

VZOREK	$R_c$ [MPa]
U-meta	48,6
N-meta	51,7
S-meta	53,5
P-D	48,2
P-K	43,2
Referenční vz.	50,1

#### 11.2.4. Grafické vyjádření



Graf 4 Výsledné pevnosti v tahu ohybem



Graf 5 Výsledné pevnosti v tlaku

### 11.3. Chappelle test

Při praktickém převedení byla metoda upravena na zjednodušenou verzi. V testu se pracovalo s páleným vápnem ( $\text{CaO}$ ), které bylo získané z výpalu vápence ( $\text{CaCO}_3$ ) při teplotě přibližně  $1000^\circ\text{C}$ . Pucolánové materiály byly použity opět stejného druhu jako při předchozích zkouškách. Test umožňuje kvantifikaci hydroxidu vápenatého ( $\text{Ca(OH)}_2$ ) na 1 g pucolánu ve směsi s 2 g oxidu vápenatého ( $\text{CaO}$ ) a 200 ml destilované vody.

#### 11.3.1. Příprava vzorků

Zkouška byla prováděná na šesti vzorcích, přičemž jeden z nich sloužil jako referenční vzorek. Složení se skládalo z 1 g pucolánového materiálu, 2 g páleného vápna ( $\text{CaO}$ ) a 200 ml demineralizované vody (viz. Tab. 13). Při referenčním vzorku nebyl použit pucolánový materiál, vzorek se skládá jen z 2 g páleného vápna a 200 ml demineralizované vody. Vzorky byly váženy na váze s přesností 0,0001 g. Po smíchání s vodou byly zaizolovány fólií a umístěny do sušárny na 24 hodin při teplotě  $75^\circ\text{C}$ . Po 24 hodinách se vzorky zfiltrovaly, následovala hlavní část titrace.

Tabulka 13 hmotnostní zastoupení materiálu ve vzorku

VZOREK	CaO [g]	Pucolán [g]
U-meta	2,0001	1,0000
N-meta	2,0002	1,0000
S-meta	2,0000	1,0006
P-D	2,0000	1,0006
P-K	2,0001	1,0003
Referenční	2,0006	0,0000



Obrázek 8 Příprava vzorků před umístěním do sušárny

Z obrázku č. 9 si můžeme všimnout, že vzorky se liší nejen ve složení, ale i ve sfarbení. Filtrát se použil k titraci a zbytek na filtru se dal opět vysušit, byl použit při termické analýze a kalorimetrii.



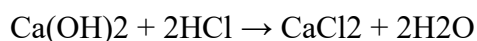
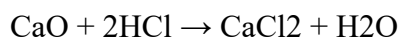
Obrázek 9 Titrace



### 11.3.2. Titrace

Titrace se prováděla na každém připraveném roztoku (na filtráte) 2krát, kde bylo odebráno na jednu titraci 25 ml roztoku. Titrovalo se za pomoci koncentrované 10% kyseliny chlorovodíkové (HCl) a 2-3 kapek fenolftaleinu (FFT), který sloužil jako indikátor. Po přidání FFT do roztoku se barva změnila z číre na ružovou, což značilo fakt o přítomnosti Ca(OH<sub>2</sub>). K získání nějakých tvrzení je potřebné zjistit objem 10 % HCl nevyhnutné pro dokončení reakce, která nastává po přidání kyseliny chlorovodíkové do zkoumaných roztoků (do titrů). Ukončení reakce nám signalizuje právě zbarvení roztoku pomocí FFT, které se opět změnilo na čírou barvu.

Titrační reakce:



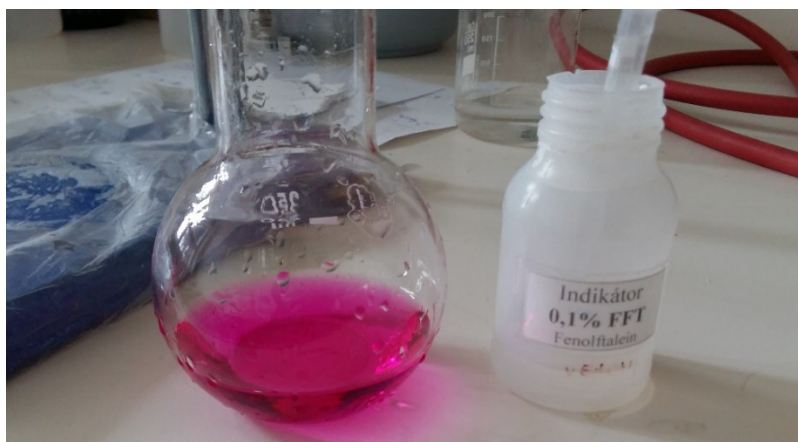
Kvantifikace Ca(OH)<sub>2</sub> vázaného na 1g pucolánu se provádí pomocí vyjádření vzorce:

$$\text{PA} = 2 * \frac{V_1 - V_2}{V_1} * \frac{74}{56} * 1000$$

PA- pucolánová aktivita, vyjádřená v mg Ca(OH)<sub>2</sub> fixovaného na 1g pucolánového materiálu

V<sub>1</sub>- objem 10 % HCl potřebné k ukončení reakce v roztoku bez pucolánu (referenční vzorek)

V<sub>2</sub>- objem 10 % HCl potřebné k ukončení reakce v roztoku s pucolánovým materiálem



Obrázok 10 Zbarvení po přidání indikátora FFT





Obrázok 11 Zbarvení po přidání potřebného množství 10 % HCl

Objem 10 % HCl nevyhnutné pro dokončení reakce s titrem a vypočtené hodnoty jsou zpracované do tabulek. Kvantifikace  $\text{Ca(OH)}_2$  vázaného k 1 g pucolánového materiálu je vyjádřena pomocí grafu, pro lepší přehlednost a pro porovnání.

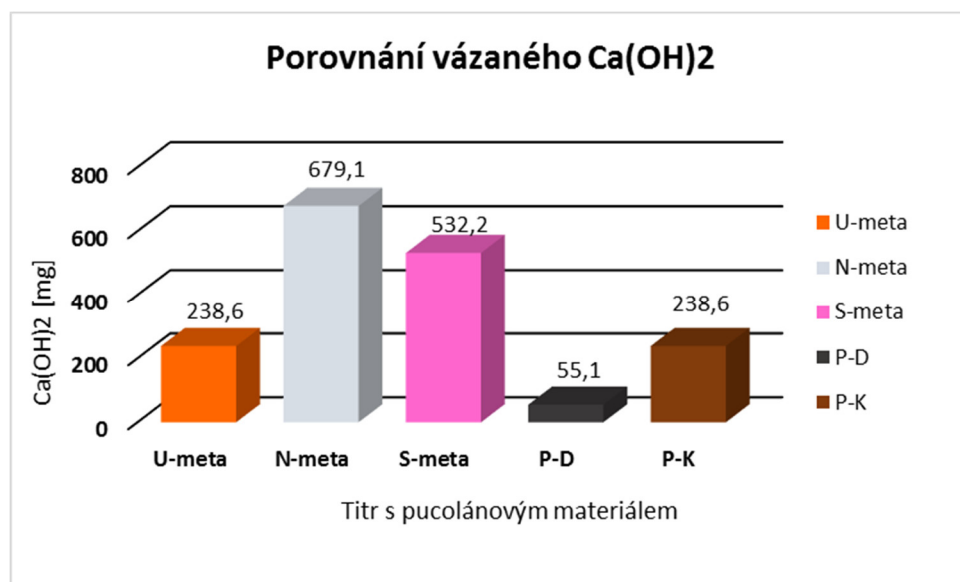
Tabulka 14 Objem nevyhnutné HCl, zastoupení  $\text{Ca(OH)}_2$  v mg

TITR	HCl [ml]		Ca(OH) <sub>2</sub> [mg]	
	Titrace 1	Titrace 2	Titrace 1	Titrace 2
U-meta	6,7	6,4	183,53	293,65
N-meta	5,4	5,3	660,71	697,42
S-meta	5,8	5,7	513,89	550,60
P-D	7,1	7	36,71	73,41
P-K	6,6	6,5	220,24	256,94
Referenční	7,1	7,3		

Při výsledcích byly zjištěné hodnoty zprůměrovány, do vzorce pro výpočet vázaného  $\text{Ca(OH)}_2$  na 1 g pucolánového materiálu byl dosažen objem nevyhnutné 10 % HCl v titře bez pucolánu (v referenčním roztoku) 7,2 ml,  $V_1 = 7,2$ .

### 11.3.3. Grafy

Porovnání vázaného  $\text{Ca(OH)}_2$  v mg na 1 g pucolánového materiálu je zobrazeno na níže vytvořenom grafe pro vyhodnocení zkoušky.



Graf 6 Porovnání vázaného  $\text{Ca(OH)}_2$  ve vzorcích

### 11.4. Termická analýza

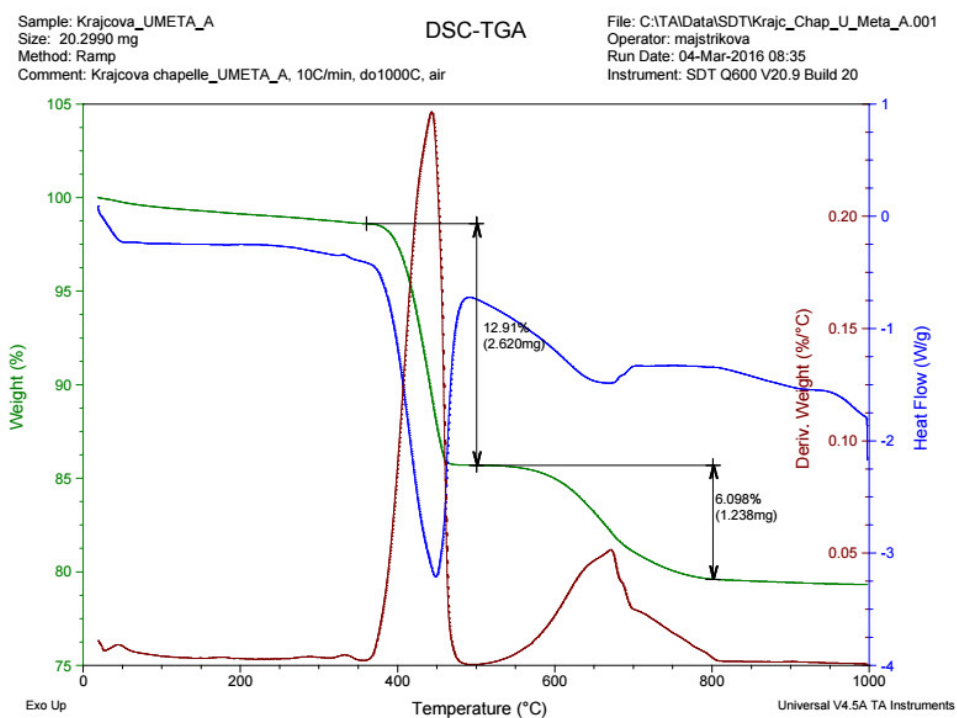
Druhy termických metod jsou blíže popsány v teoretické části. Při těchto metodách dochází ke změnám vlastností a složení zkoumaných materiálů, což je způsobeno tepelným zatížením, které může být statické (konstantní teplota v čase) nebo dynamické (zahřívání, ochlazování). V průběhu tepelného zatížení mohou nastat různé procesy, jako jsou například rozklady, fázové proměny, dehydratace, chemické reakce, které úzce souvisí se změnou hmotnosti, objemu, energie, vodivosti a pod..

Na termickou analýzu byl použit přístroj SDT Q600 od firmy TA instruments. Pro zkoumání našich vzorků jsme zvolili metodu DSC v kombinaci s TGA. Analýze bylo podrobeno 5 vzorků, které byly zbytkem na filtru při provádění Chapell testu. Vysušené vzorky se pak mohly použít pro naši analýzu. Pecní atmosféra je oxidační (vzduch), rozsah teplot 20 – 1000 °C a rychlost výpalu (teplotní gradient) 10 °C/min. Sledována byla hmotnost vzorků,

skutečný diferenciální tok v závislosti na působící teplotu a derivační změny hmotnosti vzorku, vhodné pro stanovení začátku a konce sledovaného děje.

Účelem termické analýzy bylo stanovit procentní a hmotnostní zastoupení hydroxidu vápenatého  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  a uhličitanu vápenatého  $\text{CaCO}_3$  ve zkoumaných vzorcích. Procentuální a hmotnostní úbytky, které jsou potřebné pro provedení výpočtů jsou zakresleny v níže uvedených výstupech z termické analýzy.

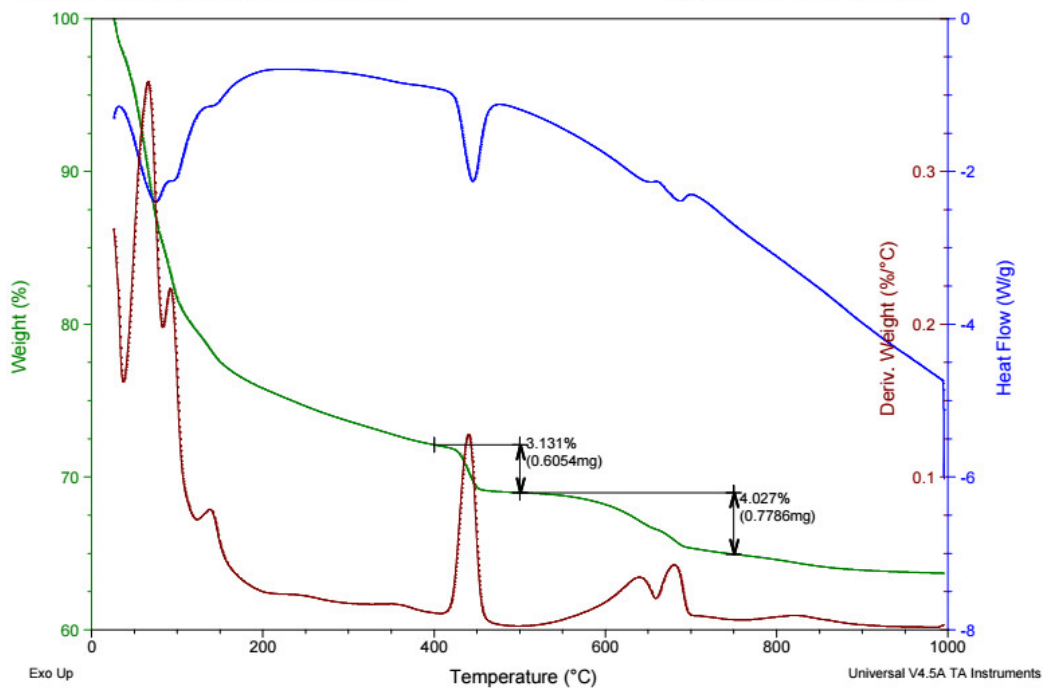
Následující grafy jsou termickou analýzou vzorků po chapelle testu:



Sample: Krajc\_Cal\_NMeta  
 Size: 19.3330 mg  
 Method: Ramp  
 Comment: Nmeta cem po Cal, 10C/min, do1000C, air

# DSC-TGA

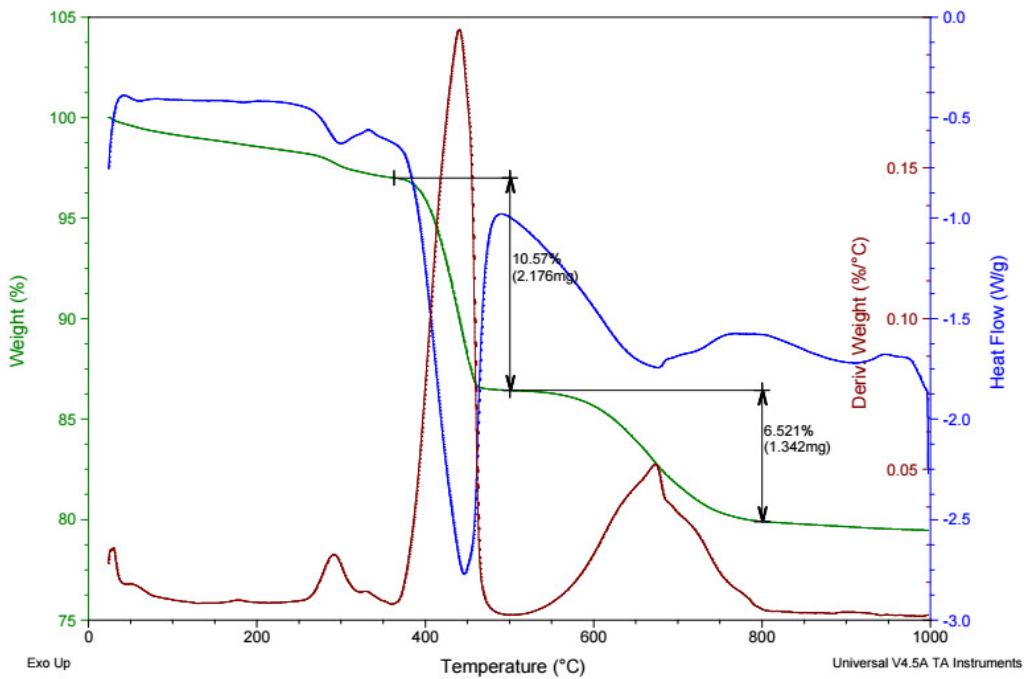
File: C:\TA\Data\SDT\Krajc\_Cal\_NMeta.001  
 Operator: majstrikova  
 Run Date: 25-Apr-2016 15:24  
 Instrument: SDT Q600 V20.9 Build 20



Sample: Krajcova\_SMETA\_A  
 Size: 20.5820 mg  
 Method: Ramp  
 Comment: Krajcova chapelle\_SMETA\_A, 10C/min, do1000C, air

# DSC-TGA

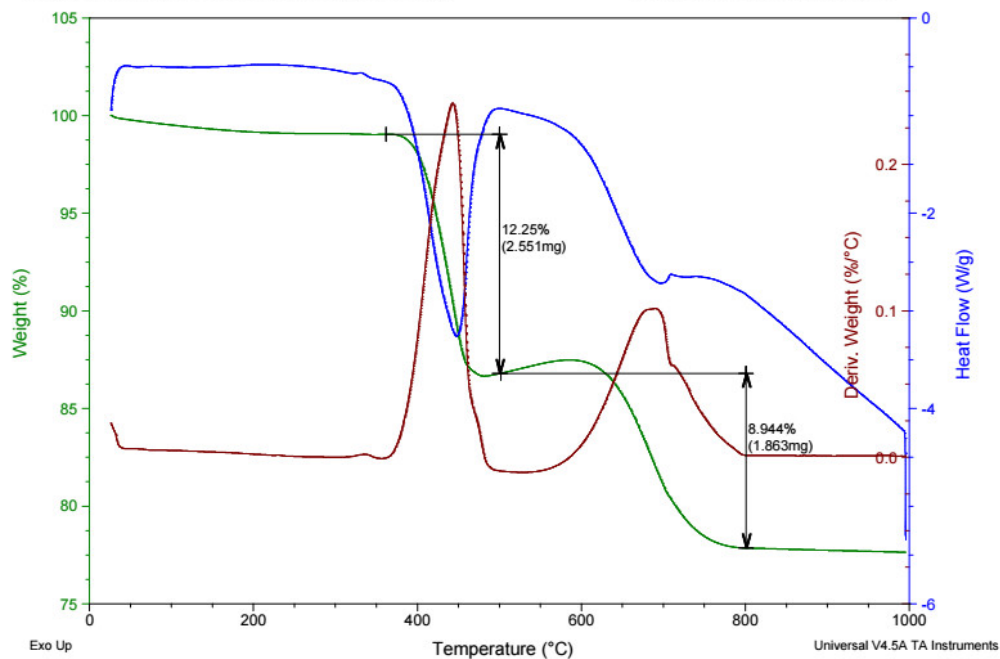
File: C:\TA\Data\SDT\Krajc\_Chap\_S\_Meta\_A.001  
 Operator: majstrikova  
 Run Date: 03-Mar-2016 12:01  
 Instrument: SDT Q600 V20.9 Build 20



Sample: Krajc\_Chap\_Pop\_Det  
 Size: 20.8280 mg  
 Method: Ramp  
 Comment: pop detmarovice chap. test, 10C/min, do1000C, air

# DSC-TGA

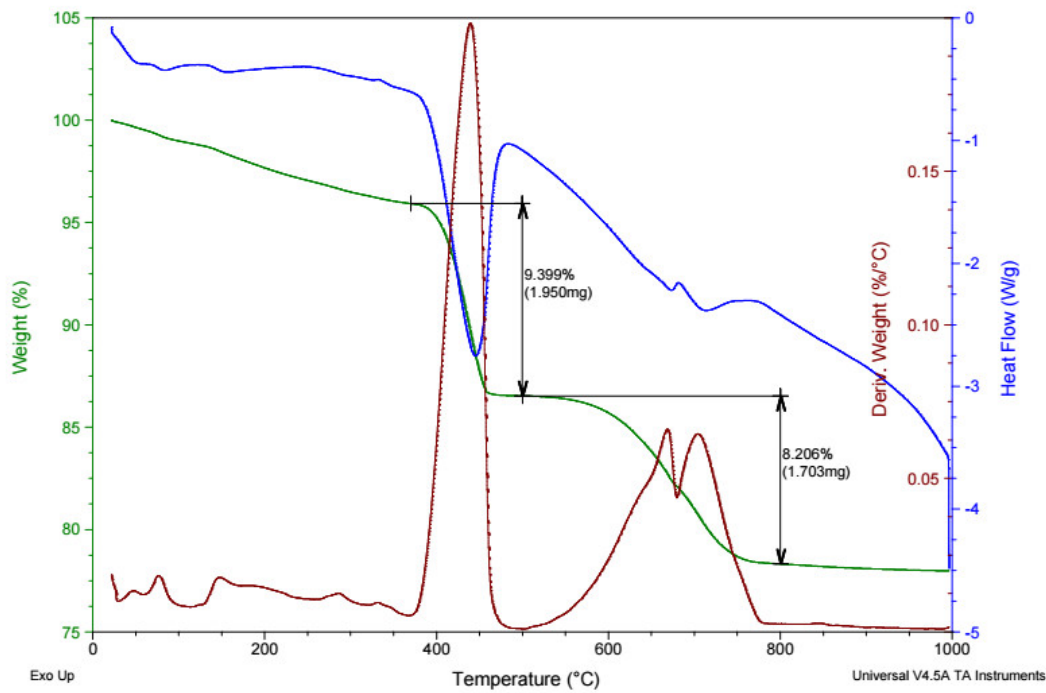
File: C:\TA\Data\SDT\Krajc\_Chap\_Pop\_Det.001  
 Operator: majstrikova  
 Run Date: 20-Apr-2016 09:42  
 Instrument: SDT Q600 V20.9 Build 20



Sample: Krajc\_Chap\_Pop\_Kom  
 Size: 20.7490 mg  
 Method: Ramp  
 Comment: pop komorany chap. test, 10C/min, do1000C, air

# DSC-TGA

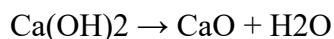
File: C:\TA\Data\SDT\Krajc\_Chap\_Pop\_Kom.001  
 Operator: majstrikova  
 Run Date: 20-Apr-2016 07:15  
 Instrument: SDT Q600 V20.9 Build 20



### 11.4.1. Procentní a hmotnostní zastoupení Ca(OH)<sub>2</sub> ve vzorcích

Při teplotě kolem 350 - 450 °C dochází působením tepelného zatížení ke ztrátě H<sub>2</sub>O, z čehož se vychází. Procentní úbytek hmotnosti při této teplotě odpovídá procentnímu zastoupení H<sub>2</sub>O v jednotlivých vzorcích. Pomocí rovnice rozkladu Ca(OH)<sub>2</sub> působením tepla a molárních hmotností se vyjádřilo procentuální zastoupení Ca(OH)<sub>2</sub> ve vzorcích.

Rovnice rozkladu Ca(OH)<sub>2</sub> při tepelném zatížení:



Molární hmotnost- M [g/mol]

M (Ca(OH)<sub>2</sub>) = 74 g/mol ..... 100%

M (CaO) = 56 g/mol ..... 75,7%

M (H<sub>2</sub>O) = 18 g/mol ..... 24,3 %

#### Princip výpočtu Ca(OH)<sub>2</sub> obsaženého ve vzorku s pucolánem U-meta

Z výstupu termální analýzy vzorku s U-metou je zřejmé, že při teplotě přibližně 360 °C dochází k ztrátě H<sub>2</sub>O, co odpovídá 12,91 % o hmotnosti 2,62 mg. Vyjádřením 12,91 % z H<sub>2</sub>O obsažené v 100% Ca(OH)<sub>2</sub> bylo dosaženo skutečné zastoupení Ca(OH)<sub>2</sub> v našem vzorku.

Výpočet:

$$12,91 \text{ z } 24,3 = \frac{12,91}{24,3} = 0,53 * 100 = 53 \% \text{ Ca(OH)}_2$$

Na základě faktu, že 12,91% přináležejí hmotnosti 2,62 mg, byla vyjádřená hmotnost 53 % zastoupení Ca(OH)<sub>2</sub> v zkoumaném vzorku.

12,91 % ..... 2,62 mg

53 % ..... 10,76 mg

Hmotnostní zastoupení Ca(OH)<sub>2</sub> ve vzorci s U-metou bylo stanoveno na 10,76 mg.

#### Princip výpočtu Ca(OH)<sub>2</sub> obsaženého ve vzorku s pucolánem N-meta

Z výstupu termální analýzy vzorku s N-metou je zřejmé, že při teplotě přibližně 400 °C dochází k ztrátě H<sub>2</sub>O, což odpovídá 3,13 % o hmotnosti 0,61 mg. Vyjádřením 3,13 % z H<sub>2</sub>O obsažené v 100% Ca(OH)<sub>2</sub> bylo dosaženo skutečné zastoupení Ca(OH)<sub>2</sub> v našem vzorku.

Výpočet:

$$3,13 \text{ z } 24,3 = \frac{3,13}{24,3} = 0,13 * 100 = 13 \% \text{ Ca(OH)}_2$$

Na základě faktu, že 3,13 % přináleží hmotnosti 0,61 mg, byla vyjádřená hmotnost 13 % zastoupení  $\text{Ca(OH)}_2$  v zkoumaném vzorku.

3,13 % ..... 0,61 mg

13 % ..... 2,53 mg

Hmotnostní zastoupení  $\text{Ca(OH)}_2$  ve vzorci s N-metou bylo stanoveno na 2,53 mg.

### **Princip výpočtu $\text{Ca(OH)}_2$ obsaženého ve vzorku s pucolánem S-meta**

Z výstupu termální analýzy vzorku s S-metou je zřejmé, že při teplotě přibližně 370 °C dochází k ztrátě  $\text{H}_2\text{O}$ , což odpovídá 10,57 % o hmotnosti 2,18 mg. Vyjádřením 10,57 % z  $\text{H}_2\text{O}$  obsažené v 100%  $\text{Ca(OH)}_2$  bylo dosaženo skutečné zastoupení  $\text{Ca(OH)}_2$  v našem vzorku.

Výpočet:

$$10,57 \text{ z } 24,3 = \frac{10,57}{24,3} = 0,43 * 100 = 43 \% \text{ Ca(OH)}_2$$

Na základě faktu, že 10,57 % přináleží hmotnosti 2,18 mg, byla vyjádřená hmotnost 43 % zastoupení  $\text{Ca(OH)}_2$  v zkoumaném vzorku.

10,57 % ..... 2,18 mg

43 % ..... 8,87 mg

Hmotnostní zastoupení  $\text{Ca(OH)}_2$  ve vzorci s S-metou bylo stanoveno na 8,87 mg.

### **Princip výpočtu $\text{Ca(OH)}_2$ obsaženého ve vzorku s popílkem z Dětmárovic**

Z výstupu termální analýzy vzorku s popílkem z Dětmárovic je zřejmé, že při teplotě přibližně 350 °C dochází k ztrátě  $\text{H}_2\text{O}$ , což odpovídá 12,25 % o hmotnosti 2,55 mg. Vyjádřením 12,25 % z  $\text{H}_2\text{O}$  obsažené v 100%  $\text{Ca(OH)}_2$  bylo dosaženo skutečné zastoupení  $\text{Ca(OH)}_2$  v našem vzorku.

Výpočet:

$$12,25 \text{ z } 24,3 = \frac{12,25}{24,3} = 0,50 * 100 = 50 \% \text{ Ca(OH)}_2$$

Na základě faktu, že 12,25 % přináleží hmotnosti 2,55 mg, byla vyjádřená hmotnost 50 % zastoupení  $\text{Ca(OH)}_2$  v zkoumaném vzorku.

12,25 % ..... 2,55 mg

50 % ..... 10,41 mg

Hmotnostní zastoupení  $\text{Ca(OH)}_2$  ve vzorku s popílkem z Dětmárovic bylo stanoveno na 10,41 mg.

### Princip výpočtu Ca(OH)<sub>2</sub> obsaženého ve vzorku s popínkem z Komořan

Z výstupu termální analýzy vzorku s popínkem z Komořan je zřejmé, že při teplotě přibližně 380 – 450 °C dochází k ztrátě H<sub>2</sub>O, což odpovídá 9,40 % o hmotnosti 1,95 mg. Vyjádřením 9,40 % z H<sub>2</sub>O obsažené v 100% Ca(OH)<sub>2</sub> bylo dosaženo skutečné zastoupení Ca(OH)<sub>2</sub> v našem vzorku.

Výpočet:

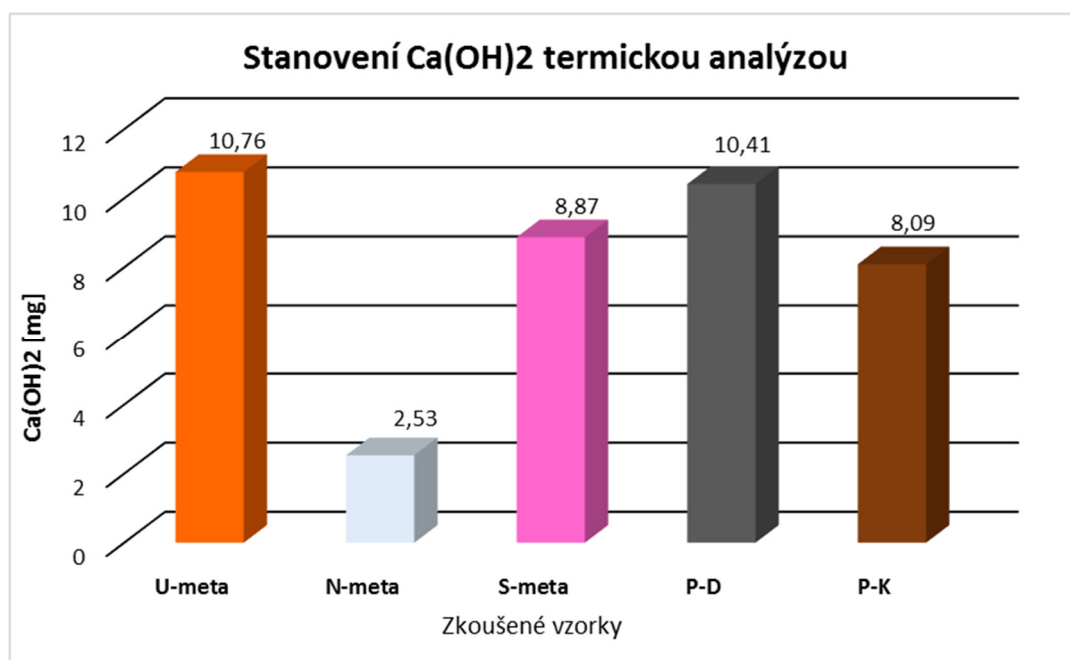
$$9,4 \text{ z } 24,3 = \frac{9,4}{24,3} = 0,39 * 100 = 39 \% \text{ Ca(OH)}_2$$

Na základě faktu, že 9,40 % přináší hmotnosti 1,95 mg, byla vyjádřená hmotnost 39 % zastoupení Ca(OH)<sub>2</sub> v zkoumaném vzorku.

9,40 % ..... 1,95 mg

39 % ..... 8,09 mg

Hmotnostní zastoupení Ca(OH)<sub>2</sub> ve vzorku s popínkem z Komořan bylo stanoveno na 8,09 mg.



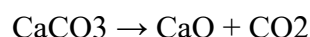
Graf 6 Posouzení Ca(OH)<sub>2</sub> ve vzorcích



### 11.4.2. Procentní a hmotnostní zastoupení CaCO<sub>3</sub> ve vzorkách

Při teplotě kolem 500 - 800 °C dochází působením tepelného zatížení ke ztrátě CO<sub>2</sub>, z čehož se vychází. Procentní úbytek hmotnosti při této teplotě odpovídá procentnímu zastoupení CO<sub>2</sub> v jednotlivých vzorkách. Pomocí rovnice rozkladu CaCO<sub>3</sub> působením tepla a molárních hmotností bylo vyjádřené procentní zastoupení Ca(OH)<sub>2</sub> ve vzorkách.

Rovnice rozkladu CaCO<sub>3</sub> při tepelném zatížení:



Molární hmotnost- M [g/mol]

$$M(\text{CaCO}_3) = 100 \text{ g/mol} \dots\dots 100\%$$

$$M(\text{CaO}) = 56 \text{ g/mol} \dots\dots 56\%$$

$$M(\text{CO}_2) = 44 \text{ g/mol} \dots\dots 44 \%$$

#### Princip výpočtu CaCO<sub>3</sub> obsaženého ve vzorkách

Z výstupů termické analýzy vzorků je vidět, že při teplotě v mezích 500 – 800 °C dochází ke ztrátě CO<sub>2</sub>, což odpovídá jednotlivému úbytku hmotnosti. Vyjádřením procentního úbytku z CO<sub>2</sub> obsaženého v 100 % CaCO<sub>3</sub> bylo dosaženo skutečné zastoupení CaCO<sub>3</sub> ve zkoumaných vzorcích.

Princip výpočtů se zhoduje s výpočtem, kde byl vyjádřen Ca(OH)<sub>2</sub> ve vzorkách (vid.výše).

Výpočet:

#### Vzorek s U-metou

$$6,1 \text{ z } 44 = \frac{6,10}{44} = 0,14 * 100 = 14 \% \text{ CaCO}_3$$

$$6,10 \% \dots\dots 1,24 \text{ mg}$$

$$14 \% \dots\dots 2,85 \text{ mg}$$

Hmotnostní zastoupení CaCO<sub>3</sub> ve vzorku s U-metou bylo stanoveno na 2,85 mg.

**Vzorek s N-metou**

$$4,03 \text{ z } 44 = \frac{4,03}{44} = 0,09 * 100 = 9 \% \text{ CaCO}_3$$

$$4,03 \% \dots\dots 0,78 \text{ mg}$$

$$9 \% \dots\dots\dots 1,74 \text{ mg}$$

Hmotnostní zastoupení  $\text{CaCO}_3$  ve vzorku s N-metou bylo stanoveno na 1,74 mg.

**Vzorek s S-metou**

$$6,52 \text{ z } 44 = \frac{6,52}{44} = 0,15 * 100 = 15 \% \text{ CaCO}_3$$

$$6,52 \% \dots\dots 1,34 \text{ mg}$$

$$15 \% \dots\dots\dots 3,08 \text{ mg}$$

Hmotnostní zastoupení  $\text{CaCO}_3$  ve vzorku s S-metou bylo stanoveno na 3,08 mg.

**Vzorek s políkem z Dětmrovic**

$$8,94 \text{ z } 44 = \frac{8,94}{44} = 0,20 * 100 = 20 \% \text{ CaCO}_3$$

$$8,94 \% \dots\dots 1,86 \text{ mg}$$

$$20 \% \dots\dots\dots 4,16 \text{ mg}$$

Hmotnostní zastoupení  $\text{CaCO}_3$  ve vzorku s popílkem z Dětmrovic bylo stanoveno na 4,16 mg.

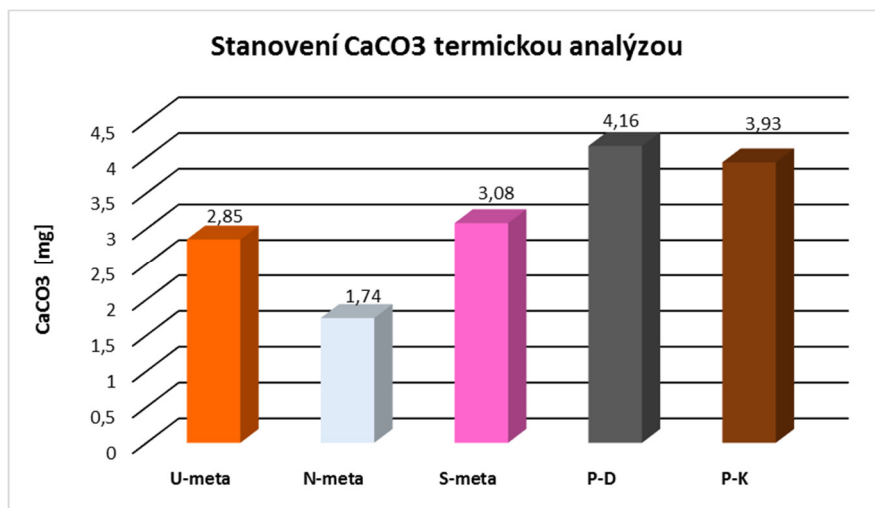
**Vzorek s popílkem z Komořan**

$$8,21 \text{ z } 44 = \frac{8,21}{44} = 0,19 * 100 = 19 \% \text{ CaCO}_3$$

$$8,21 \% \dots\dots 1,70 \text{ mg}$$

$$19 \% \dots\dots\dots 3,93 \text{ mg}$$

Hmotnostní zastoupení  $\text{CaCO}_3$  ve vzorku s popílkem z Komořan bylo stanoveno na 2,85 mg.



*Graf 9 Posouzení CaCO<sub>3</sub> ve vzorcích*

## 11.5. Kalorimetrie

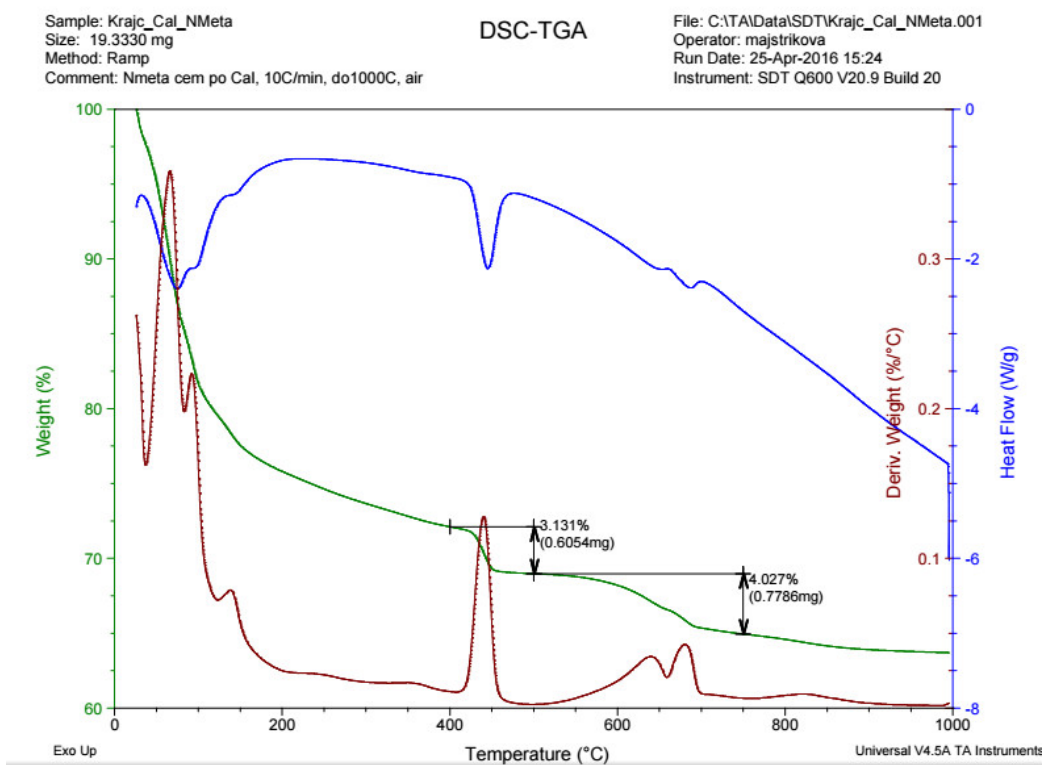
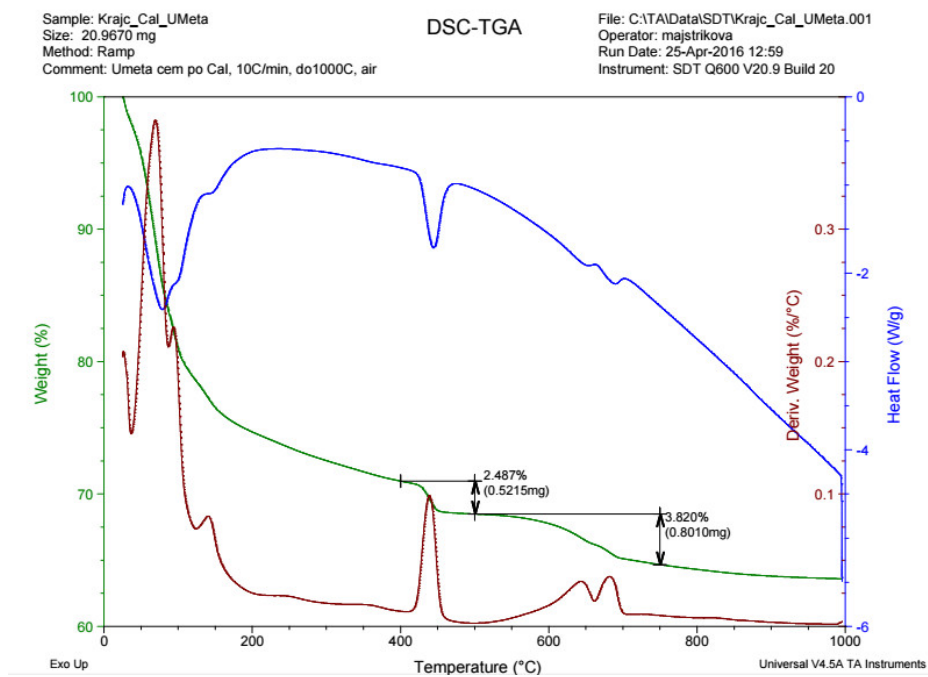
Na zkoušku kalorimetrie byl použit přístroj TAM Air. Vzorky jejíž složení (cement/pucolán) je uvedeno v tabulce č. 15 byly potrobeny analýze. Pomocí výstupů byl vyjádřen hmotnostní podíl CaCO<sub>3</sub> a Ca(OH)<sub>2</sub> ve vzorkách. Výstupy z analýzy jsou uvedeny níže.

*Tabulka 15 Příprava vzorku*

VZOREK	CEM 42,5R [g]	PUCOLÁN [g]
U-meta	4,5002	0,5004
N-meta	4,5001	0,5004
S-meta	4,5007	0,5001
P-D	4,5001	0,5000
P-K	4,5001	0,5000
Referenční	5,0008	0,0000

Vzorky v tabulce byly označeny na základě použitého pucolánového materiálu. Druhou složkou byl cement pevnostní třídy 42,5R.

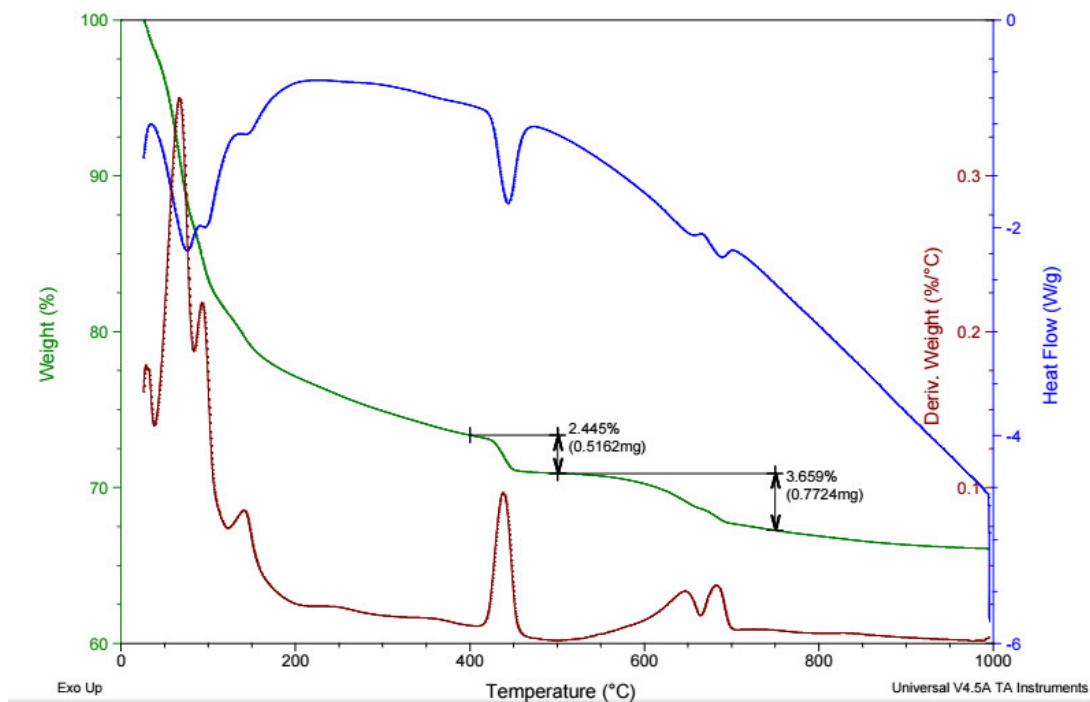
## VÝSTUPY:



Sample: Krajc\_Cal\_SMeta  
 Size: 21.1110 mg  
 Method: Ramp  
 Comment: Smeta cem po Cal, 10C/min, do1000C, air

# DSC-TGA

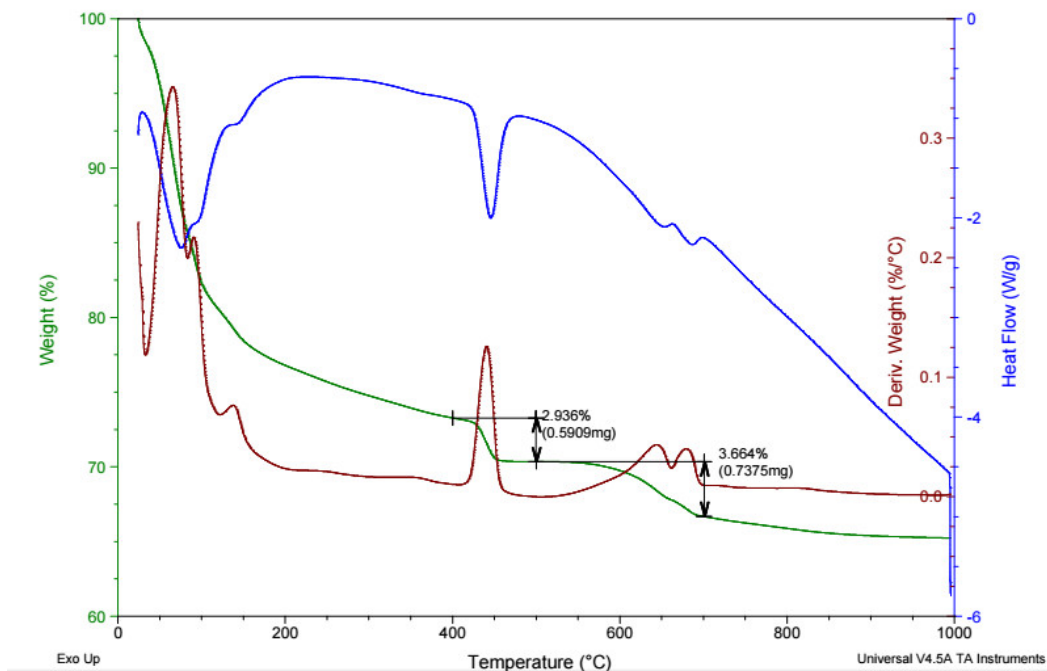
File: C:\TA\Data\SDT\Krajc\_Cal\_SMeta.001  
 Operator: majstrikova  
 Run Date: 25-Apr-2016 10:35  
 Instrument: SDT Q600 V20.9 Build 20



Sample: Krajc\_Cal\_PopD  
 Size: 20.1280 mg  
 Method: Ramp  
 Comment: PopD cem po Cal, 10C/min, do1000C, air

# DSC-TGA

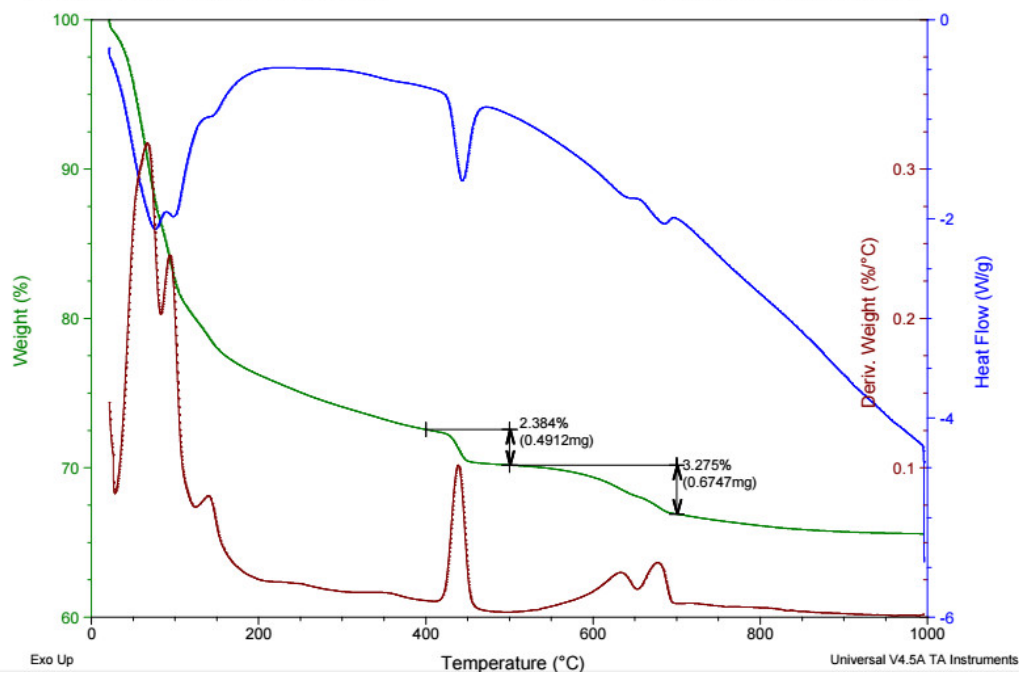
File: C:\TA\Data\SDT\Krajc\_Cal\_PopD.001  
 Operator: majstrikova  
 Run Date: 26-Apr-2016 09:57  
 Instrument: SDT Q600 V20.9 Build 20



Sample: Krajc\_Cal\_PopK  
 Size: 20.6030 mg  
 Method: Ramp  
 Comment: PopK cem po Cal, 10C/min, do1000C, air

# DSC-TGA

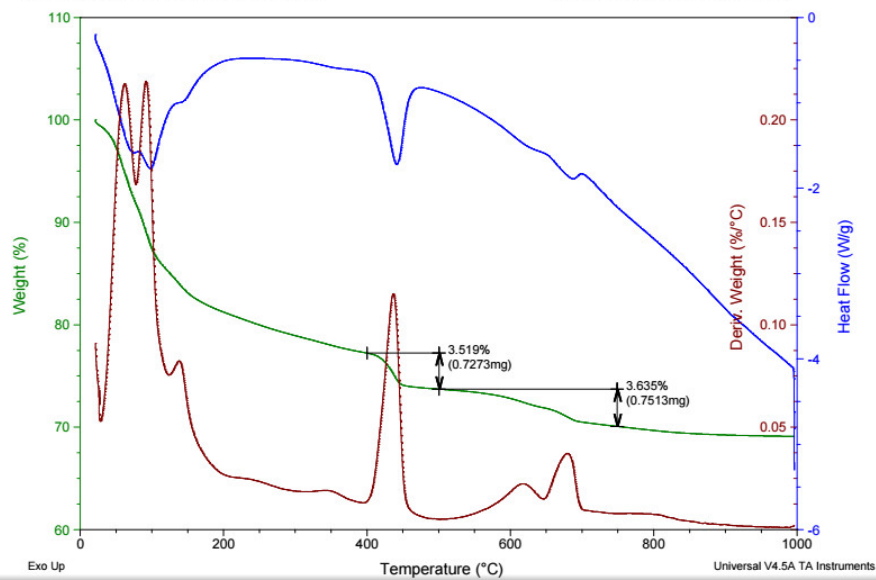
File: C:\TAIData\SDT\Krajc\_Cal\_PopK.001  
 Operator: majstrikova  
 Run Date: 26-Apr-2016 07:00  
 Instrument: SDT Q600 V20.9 Build 20



Sample: Krajc\_Cal\_Ref  
 Size: 20.6690 mg  
 Method: Ramp  
 Comment: Ref cem po Cal, 10C/min, do1000C, air

# DSC-TGA

File: C:\TAIData\SDT\Krajc\_Cal\_Ref.001  
 Operator: majstrikova  
 Run Date: 25-Apr-2016 08:25  
 Instrument: SDT Q600 V20.9 Build 20

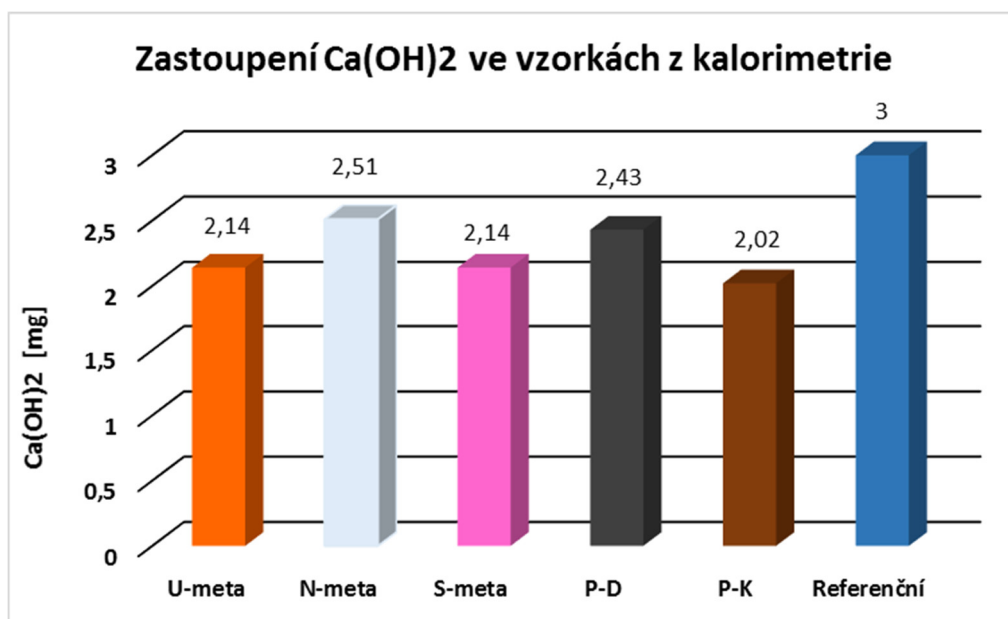


### 11.5.1. Zastoupení $\text{Ca(OH)}_2$ ve vzorkách

Rozepsané principy jak stanovit  $\text{Ca(OH)}_2$  jsou uvedeny v předcházející analýze. Proto je dál uvedeno jenom vyjádření  $\text{Ca(OH)}_2$ .

Tabulka 16 zastoupení  $\text{Ca(OH)}_2$  ve vzorkách

VZOREK	$\text{Ca(OH)}_2$ [mg]
U-meta	1,18
N-meta	1,39
S-meta	1,18
P-D	1,34
P-K	1,11
Referenční	1,66



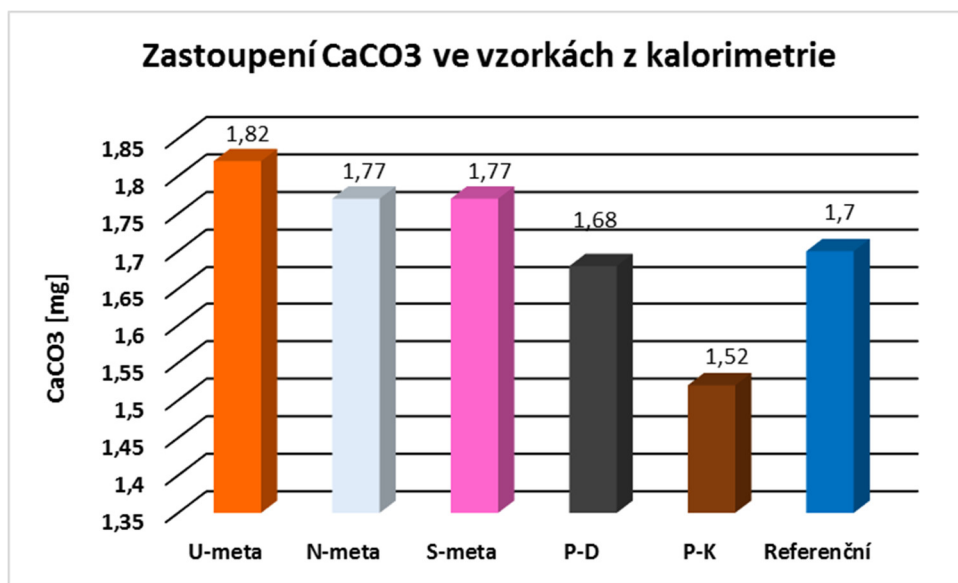
Graf 10 Posouzení  $\text{Ca(OH)}_2$  ve vzorcích

### 11.5.2. Zastoupení CaCO<sub>3</sub> ve vzorkách

Rozepsané principy jak stanovit CaCO<sub>3</sub> jsou uvedeny v předcházející analýze. Proto je dále uvedeno jenom vyjádření CaCO<sub>3</sub>.

Tabulka 17 Zastoupení CaCO<sub>3</sub> ve vzorkách

VZOREK	CaCO <sub>3</sub> [mg]
U-meta	1,82
N-meta	1,77
S-meta	1,77
P-D	1,68
P-K	1,52
Referenční	1,7



Graf 11 Posouzení CaCO<sub>3</sub> ve vzorcích



## 12. ZÁVĚR

Cílem této bakalářské práce bylo porovnání vybraných metod pro stanovení pucolánové aktivity.

V teoretické části byla vysvětlená pucolánová aktivita a popsány materiály které s ní souvisí. Nejvyšší pozornost byla věnována popílkům a metakaolínu. Dále byl opsán jejich vliv na tvrdost, pevnost, trvanlivost, zpracovatelnost a čerpatelnost směsi, vliv na korozy výstuže, hydratační teplo a smršťování. Uvedeny byly metody pro stanovení pucolánové aktivity, z čehož některé byly prakticky převedené. V praktické části jsou uvedeny všechny výstupy z provedených zkoušek.

Při zkoušce pevností v tlaku zatvrdlých cementových pást po 28 dnech dominovala směs s přidáním S-mety a N-mety (65,82; 64,3 MPa), přičemž nejmenší pevnost měl referenční vzorek bez přidání pucolánových materiálů (43,08 MPa). Ze zkoušky můžeme zkonstatovat, že metakailín S-meta a N-meta mají nejlepší pucolánové schopnosti.

Při zkoušce pevností v tahu za ohybu na zatvrdlé cementové směsi měli nejvyšší pevnost vzorky s přidáním N-mety a S-mety. Referenční vzorek bez pucolánu měl opět nejmenší pevnost. Nejvyšší dosažená pevnost v tlaku po 28 dnech byla o něco menší než při předcházející směsi. Nejmenší pevnost v tlaku měl vzorek s popílkem z elektráren Komořany.

Zkouškou Chapelle testu bylo vyjádřené množství  $\text{Ca(OH)}_2$  na 1 g pucolánového materiálu. Nejvyšší přítomnost  $\text{Ca(OH)}_2$  na 1 g pucolánu byl ve vzorci s N-metou (679,1 mg), nejnižší množství obsahoval vzorek s popílky z Dětmovic (55,1 mg).

Z výstupů termické analýzy byly vypočteny hodnoty  $\text{CaCO}_3$  a  $\text{Ca(OH)}_2$ .

### **13. PODĚKOVÁNÍ**

Děkuji panu ing. Pavlovi Mecovi za nesmírnou ochotu a vstřícnost při odborných konzultacích, za poskytnutí zkušebních vzorků a především za pomoc při všech prováděných experimentech.

Děkuji za možnost využití laboratorních prostorů a využití laboratorních přístrojů, potřebných k provedení laboratorních zkoušek.

## 14. SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] Lukáš J.: Současné trendy ve stavebnictví, betony speciálních vlastností, Brno 2007, 98 p.
- [2] <http://people.ce.gatech.edu/~kk92/hyd07.pdf>
- [3] Přednášky pre stavebnú chémiu dostupné na <http://www.kmti.szm.com/ch-p7.pdf>
- BENEŠOVÁ, H. et al. Stanovení pucolánové aktivity alternativních silikátových pojiv. Seminář METAKAOLIN 2010, Brno: FAST VUT v Brně, 2010
- [5] THOMAS, M. D. Supplementary cementing materials in concrete. Boca Raton: CRC Press, 2013, xi, 190s. ISBN 978-1-4665-7298-0. Dostupné
- [4] BÁRTA, R. Chemie a technologie cementu. 1. vyd. Praha: ČSAV, 1961, 1107, [1] s.
- [6] ROVNANÍKOVÁ, P. Omítky. 1. vydání, Praha: Společnost pro technologie ochrany památek, 2002. 89 s. ISBN 80-86657-00-0.
- [7] Lea's chemistry of cement and concrete. 4th ed. Editor Peter C Hewlett. Oxford: Elsevier, 2004, 1057 s. ISBN 07-506-6256-5.
- [8] ŠAMALÍKOVÁ, M., POSPÍŠIL, P., LOCKER, J. Geologie: učební texty pro studenty distančního a denního studia. Brno: CERM, 1995, 120 s. ISBN 80-214-0608-9.
- [9] KUŽVART, M. Ložiska nerudných surovin. 1.vyd. Praha: Academia, 1984, 439 s.
- [10] Alaa M. Rashad: Metakaolin as cementitious material: History, scours, production and composition – A comprehensive overview, Construction and Building Materials, Vol. 41, April 2013, pp. 303-31, ISSN 0950-0618  
z: <http://books.google.ca/books?id=RoRxLC63asoC&printsec=frontcover&hl=cs>
- [11] BENEŠOVÁ, H., VOLFOVÁ, P., PAVLÍKOVÁ, M. Stanovení pucolánové aktivity alternativních silikátových pojiv. In: Metakaolin 2010: sborník příspěvků semináře, Brno 18. března 2010. 1. vyd. V Brně: Vysoké učení technické v Brně, 2010, s. 5-11. ISBN 978-80-214-4064-7.
- [12] KALIVODA, K. Sledování hydratace směsných portlandských cementů. In: Juniorstav 2007: 9. odborná konference doktorského studia: sborník anotací. [online]. 1. vyd. Brno: Vysoké učení technické, 2007 [cit. 2014-05-01]. ISBN 978-80-214-3337-3. Dostupné z: [http://www.fce.vutbr.cz/veda/JUNIORSTAV2007/pdf/Sekce\\_4.1/Kalivoda\\_Karel\\_CL.pdf](http://www.fce.vutbr.cz/veda/JUNIORSTAV2007/pdf/Sekce_4.1/Kalivoda_Karel_CL.pdf)
- [13] Popílky. Ostrava: Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava, 2003, 187 s. ISBN 80-248-0327-5.
- [14] ROVNANÍKOVÁ, Pavla a Pavel ROVNANÍK. Stavební chemie: Modul 2 – Anorganická chemie a chemie anorganických stavebních materiálů. 1. vydání. Brno: Akademické nakladatelství CERM, s. r. o., 2005. 48 s. ISBN 80-7204-409-5

[15] [http://www.energyweb.cz/web/index.php?display\\_page=2&subitem=2&slovník\\_page=fluid\\_spal.html](http://www.energyweb.cz/web/index.php?display_page=2&subitem=2&slovník_page=fluid_spal.html)

[16] NAGRALE, S. D., HAJARE, H., MODAK P. R. Utilization Of Rice Husk Ash. In: International Journal of Engineering Research and Applications. 2012. Dostupné z: <http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.416.1166&rep=rep1&type=pdf>

[17] SUA-IAM, G., MAKUL, N. Use of increasing amounts of bagasse ash waste to produce selfcompacting concrete by adding limestone powder waste. Journal of Cleaner Production. 2013, vol. 57, 308-319.

[18] <http://stavebnikomunita.cz/profiles/blogs/složky-cementu>

[19] TERZIJSKI, I. Technologické aspekty vývoje a aplikace vysokopevnostního betonu v podmínkách České republiky - část I. úvod a složky vysokopevnostního betonu, Beton TKS 1/2011, ISSN 12133116

[20] RAHMAN, I. A., PADAVETTAN, V. Synthesis of Silica Nanoparticles by Sol-Gel: Size-Dependent Properties, Surface Modification, and Applications in Silica-Polymer Nanocomposites—A Review [online]. 2012 [cit. 2014-05-03]. DOI: 10.1155/2012/132424. Dostupné z: <http://downloads.hindawi.com/journals/jnm/2012/132424.pdf>

[21] ČSN EN 1015-11 Zkušební metody malt pro zdivo. Část 11: Stanovení pevnosti zatvrdlých malt v tahu za ohybu a v tlaku, 2000.

[22] DONATELLO, S., TYRER, M., CHEESEMAN, C. R. Comparison of test methods to assess pozzolanic activity. Cement and Concrete Composites. 2010, vol. 32, s. 121-127.

[23] <https://www.fast.vsb.cz/export/sites/fast/206/cs/resene-projekty/irp-2012/stanoveni-pevnosti-betonu-v-tlaku.pdf>

[24] <https://www.fast.vsb.cz/export/sites/fast/206/cs/resene-projekty/irp-2012/stanoveni-pevnosti-cementove-malty.pdf>

## 15. SEZNAM TABULEK

Tabuľka 1 Chemické složení pucolánů .....	26
Tabuľka 2 Receptura směsi.....	27
Tabuľka 3 Zaznamenané hodnoty po 7 dnech zrání.....	28
Tabuľka 4 Zaznamenané hodnoty po 14 dnech zrání.....	29
Tabuľka 5 Zaznamenané hodnoty po 28 dnech zrání .....	29
Tabuľka 6 Výsledné pevnosti po 7 dnech zrání .....	30
Tabuľka 7 Výsledné pevnosti po 14 dnech zrání .....	30
Tabuľka 8 Výsledné pevnosti po 28 dnech zrání .....	30
Tabuľka 9 Receptura pro zhotoveníkušebních těles .....	33
Tabuľka 10 Zaznamenaná hodnoty zkoušených těles .....	35
Tabuľka 11 Výsledné pevnosti v tahu za ohybu .....	36
Tabuľka 12 Výsledné pevnosti v tlaku .....	36
Tabuľka 13 hmotnostní zastoupení materiálu ve vzorku.....	38
Tabuľka 14 Objem nevyhnutné HCl, zastoupení $\text{Ca}(\text{OH})_2$ v mg .....	41
Tabuľka 15 Příprava vzorku .....	51
Tabuľka 16 zastoupení $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ve vzorkách .....	55
Tabuľka 17 Zastoupení $\text{CaCO}_3$ ve vzorkách.....	56

## 16. SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1 Metakaolin .....	14
Obrázok 2 Schéma tepelné elektrárny .....	16
Obrázok 3 Fluidní spalování .....	17
Obrázek 4 Porušení vzorků působením síly F .....	28
Obrázek 5 Forma na zhotovení trámeček .....	33
Obrázek 6 Zkouška pevnosti v tahu ohybem .....	34
Obrázek 7 Poškození vzorku působením zatížení.....	34
Obrázek 8 Příprava vzorků před umístněním do sušárny .....	39
Obrázek 9 Titrace .....	39
Obrázok 10 Zbarvení po přidání indikátora FFT .....	40
Obrázok 11 Zbarvení po přidání potřebného množství 10 % HCl .....	41